

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH, DOSAGEM E TIPO DE COLETOR NA  
FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO DE SANTA QUITÉRIA EM MINI COLUNA  
EM BATELADA

PATRICIO ALBERTO MUÑOZ ARAYA

Porto Alegre

2023

PATRICIO ALBERTO MUÑOZ ARAYA

Engenheiro Metalúrgico

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH, DOSAGEM E TIPO DE COLETOR NA  
FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO DE SANTA QUITÉRIA EM MINI COLUNA  
EM BATELADA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial a obtenção de título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues

Porto Alegre

2023

PATRICIO ALBERTO MUÑOZ ARAYA

AVAL AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH, DOSAGEM E TIPO DE COLETOR  
NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO DE SANTA QUITÉRIA EM MINI  
COLUNA EM BATELADA

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues

---

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Camargo Azevedo (PPGE3M - UFRGS)

Dr. Elves Matiolo - Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ)

Prof. Dr. Luis Campusano Valderrama (Universidad de Atacama – UDA)

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rafael Teixeira pelo apoio e supervisão durante todo o processo, pelos novos conhecimentos transmitidos e por me orientar no desenvolvimento do trabalho;

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, pelo suporte quando necessário;

À Universidade de Atacama, e especialmente aos meus colegas do departamento de engenharia metalúrgica que me permitiram estudar este mestrado, com menção destacada ao professor Luis Valderrama, que foi quem me incentivou a seguir esta linha de estudos na metalurgia;

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ) pelo fornecimento da amostra de minério de fosfato e apoio técnico nas análises de DRX, em especial ao Dr. Elves Matiolo;

À minha família que sempre me apoiou incondicionalmente nas decisões que tomo na vida;

Aos amigos e irmãos brasileiros que fiz e que me receberam da melhor forma em seu país, me fazendo sentir muito confortável,

E finalmente para todos aqueles que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho, e que ajudaram a levá-lo a bom termo.

## RESUMO

Atualmente, a produção brasileira de fertilizantes não consegue atender a demanda desse produto fundamental para a agricultura e produção de alimentos, tendo que recorrer à importação para abastecer o mercado nacional. A rocha fosfática é uma das matérias-primas mais importantes na fabricação de fertilizantes, sendo a flotação a operação de concentração mais utilizada para o beneficiamento da mineração de fosfato. Entretanto, é necessário estudar e otimizar os circuitos de concentração desse minério, principalmente quando a ganga associada é carbonatada, devido às dificuldades de seletividade na separação das espécies, por causa de suas semelhanças nas propriedades químicas de superfície. O minério utilizado neste trabalho é proveniente da jazida de fósforo-uranífera de Santa Quitéria-CE, o qual contém 40% de ganga carbonatada (calcita). Os beneficiamentos de minério fosfático propostos por vários autores consideram dois ou mais estágios de flotação, nos quais primeiro fosfatos e carbonatos são flotados juntos, e no segundo estágio o fosfato é deprimido e os demais carbonatos são flotados. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do pH, dosagem e tipo de coletor, em estudos de flotação em uma mini coluna desenvolvida com configuração batelada e realizando apenas uma etapa de concentração ou etapa primária. Foram utilizados dois coletores aniônicos na flotação. A melhor combinação obtida de pH, dosagem e tipo de coletor nos estudos de flotação para obter um produto de estágio primário ou equivalente a um estágio de flotação Rougher, verificou-se para o coletor LIOFLOT® 567 correspondente a pH=8 e dosagem de 300 g/t. No caso do coletor LIOFLOT® 502-A, correspondente a pH=9 e dosagem de 200 g/t.

## ABSTRACT

Currently, Brazilian fertilizer production cannot meet the demand for this product, which is fundamental for agriculture and food production, having to resort to imports to supply the domestic market. Phosphate rock is one of the most important raw materials in the manufacture of fertilizers, with flotation being the most used concentration operation for processing phosphate mining. However, it is necessary to study and optimize the concentration circuits of this ore, mainly when the associated gangue is carbonated, due to the selectivity difficulties in separating the species, due to their similarities in the surface chemical properties. The ore used in this work comes from the phosphorus-uranium deposit of Santa Quitéria-CE, which contains 40% of carbonated gangue (calcite). The phosphate ore beneficiation proposed by several authors consider two or more flotation stages, in which first phosphates and carbonates are floated together, and in the second stage the phosphate is depressed and the remaining carbonates are floated. In this context, this work aimed to evaluate the influence of pH, dosage and collector type, in flotation studies in a mini column developed with batch configuration and performing only one concentration step or primary step. Two anionic collectors were used in the flotation. The best obtained combination of pH, dosage and collector type in the flotation studies to obtain a primary stage product or equivalent to a Rougher flotation stage, was verified for the LIOFLOT® 567 collector corresponding to pH=8 and dosage of 300 g/t. In the case of the LIOFLOT® 502-A collector, corresponding to pH=9 and dosage of 200 g/t.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1. FERTILIZANTES.....	18
3.2. ROCHA FOSFÁTICA .....	22
3.3. JAZIDA DE SANTA QUITÉRIA .....	30
3.4 CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO .....	32
3.5 FLOTAÇÃO.....	46
3.6 FLOTAÇÃO EM COLUNA .....	50
3.6.1 ZONA DE COLETA OU RECUPERAÇÃO.....	53
3.6.2 ZONA DE LIMPEZA .....	53
<b>4. MATERIAIS E METODOS .....</b>	<b>59</b>
4.1. AMOSTRA DE MINÉRIO .....	59
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	60
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	61
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA .....	62
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA .....	62
4.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO .....	62
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ALIMENTAÇÃO.....	66
5.2 FLOTAÇÃO DE CALCITA EM COLUNA .....	69
5.2.1 EFEITO DA DOSAGEM DO COLETOR LIOFLOT® 567 NA FLOTAÇÃO.....	69
5.2.1 EFEITO DA DOSAGEM DO COLETOR LIOFLOT® 502-A NA FLOTAÇÃO .....	72

5.3 EFEITO DO pH NA FLOTAÇÃO .....	75
5.3.1 EFEITO DO pH USANDO COLETOR LIOFLOT® 567 .....	75
5.3.2 EFEITO DO pH USANDO COLETOR LIOFLOT® 502-A .....	78
5.4 MELHORES RESULTADOS OBTIDOS.....	81
5.4.1 TESTES FEITOS COM COLETOR LIOFLOT® 567 .....	82
5.4.2 TESTES FEITOS COM COLETOR LIOFLOT® 502-A .....	84
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE A. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE ALIMENTAÇÃO. ....</b>	<b>95</b>
<b>APÊNDICE B. ANÁLISE MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS E ALIMENTAÇÃO CALCULADA. ....</b>	<b>96</b>
<b>APÊNDICE C. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS DE FLOTAÇÃO PARA CADA COLETOR. ....</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE C (CONTINUAÇÃO). ....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE D. BALANÇOS DE MASSA DOS PRODUTOS DE FLOTAÇÃO .....</b>	<b>99</b>
<b>PARA CADA COLETOR. ....</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE D (CONTINUAÇÃO) .....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICE E. PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA SAPONIFICAR OS COLETORES LIOFLOT® 567 E LIOFLOT® 502-A E PRODUZIR A SOLUÇÃO DO COLETOR. ....</b>	<b>101</b>
<b>ANEXO A. RESULTADOS DE ANÁLISES DE CARATERIZAÇÃO. ....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A (CONTINUAÇÃO). ....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO A (CONTINUAÇÃO). ....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO A (CONTINUAÇÃO). ....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXO B. FICHAS TÉCNICAS DOS COLETORES LIOFLOT® 567 E LIOFLOT® 502-A.....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXO B (CONTINUAÇÃO). ....</b>	<b>107</b>



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Produtos industriais derivados da rocha fosfática. ....	20
Figura 2. Comparação entre a produção e consumo de fertilizantes no Brasil durante os últimos 6 anos. ....	21
Figura 3. Localização dos depósitos fosfáticos economicamente e potencialmente viáveis. ....	25
Figura 4. Reservas mundiais de rocha fosfática em 2021. ....	26
Figura 5. Processos existentes atualmente para fosfato. ....	29
Figura 6: Mapa de localização do Município de Santa Quitéria, Ceará. ....	31
Figura 7. Seção geológica do Depósito de Santa Quitéria. ....	32
Figura 8. Solubilidade da apatita, calcita e monetita a 25°C. ....	36
Figura 9. Solubilidade da apatita e da calcita em água pura (linha tracejada) e em soluções de sobrenadantes (linha cheia) a 25°C. ....	38
Figura 11. Esquema básico da coluna de flotação canadense. ....	52
Figura 12. Diagrama contendo o esquema experimental desenvolvido neste trabalho. 60	
Figura 13. Agitador mecânico utilizado para realização das análises granulométricas por peneiramento. ....	61
Figura 14. Esquema da mini coluna de flotação desenvolvida para este trabalho. ...	63
Figura 15. Coleta do material flotado. ....	64
Figura 16. Montagem experimental do sistema de flotação. ....	65
Figura 17. Distribuição granulométrica (passante acumulado) da amostra de minério (alimentação). ....	68
Figura 18. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 8. ....	70
Figura 19. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 9. ....	71

Figura 20. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 10. ....	72
Figura 21. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 8. ....	73
Figura 22. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 9. ....	74
Figura 23. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em pH = 10. ....	75
Figura 24. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 567. ....	76
Figura 25. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 567. ....	77
Figura 26. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 567. ....	78
Figura 27. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. ....	79
Figura 28. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. ....	80
Figura 29. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , usando uma dosagem de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. ....	81

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Algumas variações mineralógicas conhecidas mais comuns da apatita.....	23
Tabela 2. Natureza geológica dos depósitos fosfáticos no Brasil.....	27
Tabela 3. Especificações para o concentrado de rocha fosfática.....	45
Tabela 4. Sistemas de reagentes utilizados nas unidades industriais de concentração de fosfatos brasileiros.....	47
Tabela 5. Composição química da amostra de alimentação.....	66
Tabela 6. Análise química por faixa granulométrica e teores dos óxidos presentes na amostra de alimentação.....	67
Tabela 7. Análise mineralógica por faixa granulométrica dos minerais presentes na amostra de alimentação.....	68
Tabela 8. Teores de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e CaO obtidos por análise química dos fluxos fluuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 567. Em verde, a combinação de parâmetros operacionais selecionados.....	69
Tabela 9. Teores de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e CaO obtidos por análise química dos fluxos fluuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A. Em verde, a combinação de parâmetros operacionais selecionados.....	82
Tabela 10. Teores dos óxidos SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MgO nos produtos dos ensaios de flotação usando coletor LIOFLOT® 567.....	83
Tabela 11. Teores de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e CaO obtidos por análise química dos fluxos fluuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A. Em verde, a combinação de parâmetros operacionais selecionados.....	84
Tabela 12. Teores dos óxidos SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MgO nos produtos dos ensaios de flotação usando coletor LIOFLOT® 502-A.....	85

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento essencial para todos os organismos vivos porque é um dos principais nutrientes, responsável pelo crescimento animal quanto das plantas. Ele está presente nas células constituindo os ácidos nucleicos, os nucleotídeos, as coenzimas, e os fosfolipídios, entre outros, desempenhando um papel fundamental em funções estruturais, funcionais e energéticas nas células (TERNOUTH, 1990; NRC, 2001; TAIZ, 2017).

Esse elemento se apresenta com relativa abundância distribuído no globo terrestre em diversos compostos, mais comumente na forma de sais, os que são denominados fosfatos de rocha ou rochas fosfáticas, nas quais o fósforo está presente na forma de fosfato e normalmente associado ao cálcio (ALBUQUERQUE, 2009).

Embora existam depósitos de origem biogenético (gerados a partir de dejetos de animais) e muitos tipos de rochas contendo fósforo, aquelas com concentrações de importância econômica podem ser encontradas em dois tipos de depósitos: os de origem sedimentar localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, China, Marrocos e Noroeste do Saara e Oriente Médio constituindo aprox. 85% da oferta mundial; e os de origem ígnea presentes na África do Sul, Canadá, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outros, que constituem aprox. 15% da oferta mundial (SOUZA e FONSECA, 2009).

São conhecidos 370 minerais com teores de fósforo acima de 10%, no entanto, a maioria deles tem significado somente científico e mineralógico. Apenas os pertencentes a uma série denominada apatitas constituem minerais de minérios (LAPIDO et al., 2005) com importância econômica e técnica para obtenção de fósforo. Praticamente toda a indústria mundial desse elemento e os produtos derivados dele se sustenta nesse grupo. As apatitas são o fosfato mais abundante na crosta terrestre e se apresenta comumente como fase acessória em diversos tipos de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, o que implica que devido a esta formação geológica variada os depósitos possuam mineralogias extremamente complexas, contendo impurezas contaminantes de influência marcante na concentração das apatitas (SOUZA e FONSECA, 2009; MELO, 2014).

As apatitas são representadas pela fórmula geral  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  e possuem alta afinidade por elementos terras raras (ETRs), cujos teores variam desde elementos-traço até valores significativos de Ba, Mg, Sr, Th, U, Zn, entre outros, dependendo de sua assinatura geoquímica e evolução nos diferentes tipos litológicos existentes (AYERS e WATSON, 1993).

Após o processo de beneficiamento da rocha fosfática, o produto resultante é um concentrado fosfático cujo teor de fósforo é medido sob a forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contido, e atinge valores que variam entre 32% e 38% (LAPIDO et al., 2005). Este produto é comercializado como uma das principais matérias-primas na indústria de fertilizantes (OLIVEIRA, 2009).

Os fertilizantes são uma das ferramentas mais importantes para o desenvolvimento da agricultura visando à promoção da segurança alimentar e à manutenção da produtividade dos solos. Atualmente o 58% da demanda global de fertilizantes está centralizada em 4 países, por ordem decrescente: China, Índia, Estados Unidos e Brasil. O Brasil representa cerca de 8,5% desse consumo global (ANDA, 2021) devido a que seus solos são principalmente ácidos e mineralmente pobres de nutrientes essenciais. Isto provoca a necessidade do emprego maciço de fertilizantes para reposição das quantidades dos elementos vitais retirados do solo, tanto pelos processos de intemperismos durante milhões e milhões de anos assim como pelo uso intensivo na colheita para atender à crescente demanda do agronegócio nacional e internacional (SOUZA e FONSECA, 2009).

Anualmente, o Brasil consome cerca de 45,9 milhões de toneladas de fertilizantes, das quais em torno de 86% é importada porque a produção brasileira não é capaz de suprir a demanda interna (ANDA, 2021). Em 2021 a quantidade de fertilizantes importados foi de: 35% nitrogenados, 23% fosfatados e 42% potássicos. No caso particular dos fertilizantes fosfatados, a produção nacional cobriu apenas 4,3% da demanda interna (GLOBALFERT, 2020).

Portanto, a forte dependência brasileira do mercado externo é um problema que constitui uma situação que expõe a riscos de desabastecimento, como visto recentemente por causa de conflitos internacionais, aumento de custos, emergências sanitárias, etc. Por exemplo, durante o período em que a China teve um colapso de

contaminação por COVID-19 e as fábricas se mantiveram fechadas, o Brasil utilizou o estoque de importações já realizados no ano anterior (2019 e início 2020) para suprir a demanda interna, e no ano seguinte as compras internacionais de fertilizantes aumentaram 60% em comparação ao mesmo período pré-pandemia (ANDA, 2021). Por outro lado, o início da guerra na Ucrânia, considerando que a Rússia é a maior fornecedora de fertilizantes para o Brasil, uma eventual restrição no fornecimento de fertilizantes coloca em risco a produção do agronegócio, que em 2021 respondeu por 27,4% do Produto Interno Bruto brasileiro, por 20,3% do mercado de trabalho (18 milhões de pessoas) e por 48% do total das exportações (RPA, 2022).

Assim, a indústria nacional de fertilizantes torna-se um segmento estratégico que precisa elevar o volume da sua produção a fim de diminuir o déficit na balança comercial e são necessárias ações de modo a minimizar os impactos das variações para garantir a produção agrícola nacional (HERINGER, 2011).

Atualmente as reservas oficiais brasileiras de fosfato são de ordem de 1,6 bilhões de toneladas (USGS, 2021), então pode-se pensar que com apoios e ações governamentais a produção nacional de fertilizantes fosfatados pode ser melhorada, já que existem depósitos com reservas capazes de suprir a demanda interna.

No entanto, a rocha fosfática é geralmente acompanhada por minerais de ganga como a sílica, óxidos de ferro, de alumínio ou de magnésio, dolomita e calcita, entre outros que causam problemas no beneficiamento. Ao longo dos anos tem sido desenvolvido vários estudos e pesquisas para concentrar apatita, os que incluem separação em meio denso, calcinação-digestão, lixiviação ácida, separação magnética e flotação. Porém, atualmente a flotação é a tecnologia mais utilizada para obtenção de concentrados fosfáticos de nível industrial-comercial (SIS et al., 2003; SHOBY et al, 2014; GUIMARÃES et al., 2006; ALBUQUERQUE, 2010; MELLO et al., 2021).

Depósitos de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída por minerais silicatados (10-37%) e óxidos/hidróxidos de ferro (30-51%) com menos de 5% de ganga carbonatada (ABOUZEID, 1993). Maior presença de carbonatos leva a um maior consumo de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato e a dolomita causa problemas no estágio de filtração,

aumento da viscosidade do ácido fosfórico e diminuição da quantidade de  $P_2O_5$  solúvel durante a acidulação (PENG e GU, 2005; EL-SHALL et al., 2004).

O processamento do minério fosfático brasileiro inclui estágios de cominuição, separação magnética para remoção de óxidos de ferro, deslamagem de partículas (uma vez que a recuperação é significativamente afetada pela presença de lama na flotação) e flotação (SILVA et al., 2019). O esquema de processo em nível industrial atualmente utilizado no Brasil foi desenvolvido em meados da década de 1980, no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, e considera duas etapas: flotação *bulk* de calcita e apatita com coletor aniônico (ácidos graxos) em pH alcalino, normalmente em torno de 10-11, seguido de flotação de calcita em pH ácido (em torno de 5,5-6.0) utilizando ácido fosfórico como depressor da apatita. Essa configuração também é amplamente utilizada em outros processos com na China, Arábia Saudita e Marrocos, onde ácidos fortes como ácido fosfórico e ácido sulfúrico são usados como depressores de apatita, e carbonatos são flotados seletivamente com ácidos graxos como coletores (MATIOLO, 2019).

A eficiência da flotação de apatita é dependente do processo de dissolução do sistema apatita/carbonato porque tanto a apatita quanto a calcita são minerais semisolúveis de natureza hidrofílica. Isso significa que a hidrofobização seletiva é um elemento-chave (SOMASUNDARAN et al., 2002, 6) e os esforços para melhorar esta condição são direcionados tanto para as condições operacionais quanto para os reagentes mais adequados (ALBINO et al., 2015).

A adoção de ácidos graxos, especialmente óleos de soja e de arroz como coletores, e o milho como depressor, permitiram a exploração econômica de várias minas brasileiras (SILVA et al., 2017). No entanto, novos reagentes mais específicos e adequados estão sendo continuamente desenvolvidos para melhorar as condições operacionais e a eficiência dos processos de flotação destes minérios (SOMASUNDARAN et al., 2002). É o caso de novos coletores sintéticos que foram desenvolvidos para substituir ou complementar em alguns casos aos clássicos e cuja composição química combina grupos funcionais de éster e amida (MATIOLO, 2012).

Porém, a separação entre os sais (apatita) e a ganga carbonatada (calcita/dolomita) é um problema mundial (HANUMANTHA et al., 1989; PENG e GU, 2005) devido

principalmente às semelhanças nas características físico-químicas superficiais que compartilham esses minerais (ALBUQUERQUE, 2010), fazendo com que a eficiência de seletividade do coletor diminua consideravelmente porque não são adsorvidos apenas pela apatita, mas também por outros minerais contendo cálcio, e, portanto, ocorre contaminação no concentrado de obtido.

Seguindo esta linha, a flotação também será utilizada como método de concentração na realização deste trabalho. O minério fosfático a ser utilizado contém teor de  $P_2O_5$  de 22,3%, ganga com 40% de carbonatos e provém do depósito fósforo-uranífero da fazenda Itataia no município de Santa Quitéria-CE. O depósito possui reservas lavráveis de 79,5 milhões de toneladas de minério com teores de 11% de  $P_2O_5$  e 998 ppm de  $U_3O_8$ , contendo neste minério 8,9 milhões de toneladas de  $P_2O_5$  e 79,3 mil toneladas de  $U_3O_8$  (MIRANDA, 2019).

Para a realização dos ensaios de flotação, será desenvolvida uma mini coluna com configuração em batelada. A flotação será realizada em uma única etapa (etapa Rougher) visando a separação de calcita.

Os parâmetros operacionais que serão fixados para todos os testes são a vazão de ar injetado, a porcentagem de sólidos na polpa, a temperatura e a vazão de recirculação da polpa. Por outro lado, os parâmetros operacionais que serão variados são pH, dosagem e tipo de coletor. O controle e ajuste dos valores de pH (8, 9 e 10) da polpa será feito mediante adição de HCl e/ou NaOH conforme apropriado em cada caso.

Serão utilizados dois coletores, LIOFLOT® 502-A e LIOFLOT® 567, ambos saponificados com NaOH 50% e desenvolvidos especialmente para flotação de minério fosfático brasileiro pela indústria química Miracema-Nuodex Ltda.

Considerando os parâmetros operacionais variáveis, as combinações serão estabelecidas da seguinte forma: para cada valor de pH serão testadas dosagens de 200, 300 e 400 g/t de coletor. Este esquema será repetido para cada coletor separadamente.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do pH, dosagem e tipo de coletor na flotação em coluna do minério fosfático de Santa Quitéria-CE.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolvimento de uma mini coluna de flotação com configuração em batelada.
- Realizar a caracterização mineralógica, granulométrica e química da amostra de minério proveniente da jazida de Santa Quitéria-CE.
- Realizar a caracterização física e química dos produtos (concentrado e rejeito) da flotação em coluna do minério fosfático utilizado.
- Avaliar o efeito da dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A, considerando dosagens de 200, 300 e 400 g/t.
- Avaliar o efeito da dosagem do coletor e LIOFLOT® 567, considerando dosagens de 200, 300 e 400 g/t.
- Avaliar o efeito do pH na flotação.
- Avaliar a eficiência da flotação, mediante o cálculo de indicadores como recuperação mássica, recuperação metalúrgica (ou perda de  $P_2O_5$ ) e RCP.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em cinco tópicos principais: fertilizantes, depósitos de rocha fosfática, jazida de Santa Quitéria, concentração de minério fosfático e flotação em coluna. Essa divisão foi realizada seguindo os aspectos teóricos específicos e necessários para focar a sequência das questões que devem ser respondidas para desenvolver este trabalho.

O primeiro tópico estabelece a definição e importância dos fertilizantes tanto para a qualidade de vida e segurança alimentar, quanto para a continuidade da espécie humana. O segundo tópico descreve a origem, características e os tipos de depósitos de fosfato. No terceiro tópico, é feita uma breve descrição da jazida de Santa Quitéria, de onde provém o minério utilizado neste trabalho. No quarto tópico, se apresenta uma revisão das metodologias utilizadas para concentrar minério fosfático e para finalizar, o último tópico descreve sobre a tecnologia de flotação em coluna e os parâmetros relacionados nessa operação de concentração.

#### 3.1. FERTILIZANTES

O termo inglês *fertilizer* que vem da raiz latina *fértil* se generalizou em todo o mundo para se referir aos fertilizantes, os quais de forma simples e genérica podem ser definidas como substâncias destinadas à alimentação de plantas (FINCK, 2021). No Decreto Nº86.955/1982 do Ministério da Agricultura brasileiro são definidos como: “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas” (BRASIL, 1982). O alvo principal do uso de fertilizantes é devolver ao solo os elementos que são retirados em cada colheita, para assim manter ou elevar sua produtividade, possibilitando proteger e preservar milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna e flora (LOPES et al., 2003).

A questão da solubilidade em fertilizantes fosfatados é crítica, pois marca sua eficiência e sucesso de uso. Por exemplo, as rochas fosfáticas naturais não podem

ser usadas diretamente como fertilizante, mesmo quando moídas a níveis de finura antieconômicos pois suas estruturas complexas as tornam muito insolúveis em água e nos sucos das raízes, de modo que as plantas não podem assimilar o fósforo dessa maneira, tornando-se necessário efetuar tratamentos para aumentar sua solubilidade e conseqüentemente a eficiência no aporte de nutrientes ao solo (GOEDERT; LOBATO, 1980). É por isso que toda a tecnologia dos fertilizantes fosfatados aponta para a necessidade de destruir a estrutura insolúvel das apatitas para obter compostos cujo íon ortofosfato  $PO_4^{3-}$  pode ser mobilizado pela água ou por ácidos fracos presentes nos sucos das raízes (VIAN, 2012). A disponibilidade deste íon depende de fatores ambientais que controlam a atividade dos microrganismos presentes nos solos, os quais imobilizam ou liberam ele, além das propriedades físico-químicas e mineralógicas próprias de cada solo (BEDIN et al., 2003).

Os compostos solúveis em água têm ação fertilizante imediata e os solúveis em ácidos fracos têm ação retardada. A demolição da estrutura insolúvel das apatitas é realizada na indústria por duas vias: térmica e úmida como pode-se observar na Figura 1. No caso da via úmida, a rocha fosfática de alta qualidade ou, na sua falta, o concentrado fosfático é colocado em contato com ácido sulfúrico para produzir ácido fosfórico, o qual é um produto intermediário básico na produção de fertilizantes fosfatados. Por exemplo, o ácido fosfórico é utilizado para obtenção de fosfato de diamônio (DAP) e monofosfato de amônio (MAP) quando ele reage com amônia anidra, e para produzir superfosfato triplo (TSP) quando ele reage diretamente com a rocha fosfática ou com o concentrado fosfático. O ácido sulfúrico também é usado na fabricação de fertilizantes. Com esse ácido são feitos fertilizantes fosfatados de menor concentração, denominados superfosfatos simples (SSP), porém altamente solúveis e amplamente utilizados no Brasil (KULAIF, 1999) além de ter sido o primeiro fertilizante comercializado no mundo, permitindo o desenvolvimento da indústria moderna de fertilizantes (CASTELLANOS et al., 2005).

Portanto, as apatitas são muito importantes na fabricação de fertilizantes, sendo que tanto a nível mundial como nacional cerca de 90% do ácido fosfórico é consumido para este fim, deixando os restantes 10% para outras aplicações na indústria química em geral. Dos fertilizantes fosfatados, 90% são obtidos pela via úmida, 2% por via

térmica e 6% são aplicados sob a forma natural. Os restantes 2% são obtidos de forma específica para outras aplicações (LAPIDO et al., 2005).

Dentre os principais fertilizantes agrícolas necessários para cultivo e tratamento do solo, destacam-se 3 macronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento normal e fértil das plantas: N, P e K, os quais dão origem aos fertilizantes nitrogenados, fosfáticos e potássicos respectivamente. De acordo com as necessidades dos agricultores, esses produtos são utilizados em formas primárias ou, a partir deles, podem ser feitas misturas e/ou produtos granulados de formulação mista tipo “NPK” (N - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - K<sub>2</sub>O). Estes macronutrientes devem estar presentes na alimentação das plantas e se mesmo um deles é escasso, o crescimento é limitado e os rendimentos da colheita baixos (VIAN, 2012).

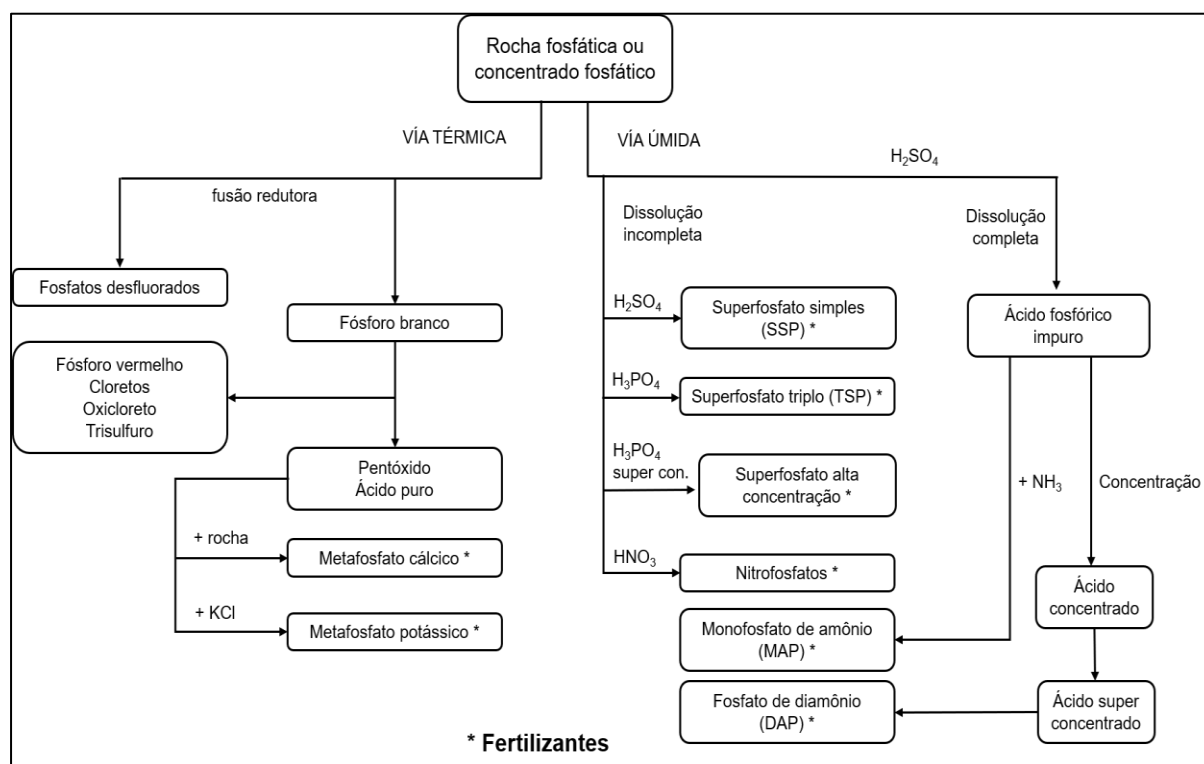


Figura 1. Produtos industriais derivados da rocha fosfática. Fonte: adaptado e traduzido do livro "La roca fosfática como matéria prima". Vian, 2012.

Atualmente, o 58% da demanda global de fertilizantes está centralizada em 4 países, por ordem decrescente: China, Índia, Estados Unidos e Brasil. O Brasil representa cerca de 8,5% desse consumo global (ANDA, 2021). Em 2021, o país consumiu 45,9 milhões de toneladas de fertilizantes, das quais em torno de 86% foram importadas porque a produção brasileira não é capaz de suprir a demanda interna como mostra a Figura 2. Isto evidencia um elevado nível de dependência externa destes produtos, e essa dependência crescente deixa a economia brasileira vulnerável às oscilações do mercado internacional de fertilizantes.

Atualmente, o 73% do mercado brasileiro é controlado por quatro grandes fábricas de fertilizantes, em ordem decrescente: Yara, Mosaic fertilizantes, Fertipar e Heringer. A Yara é a maior empresa de fertilizantes com 25% de participação no mercado. A Mosaic vem em segundo lugar com quase 20%. Em terceiro lugar aparece a Fertipar, com participação de 15%, seguida pela Heringer, com 13%. Os 27% restantes são divididos entre as demais empresas do setor (SOUZA, 2022).

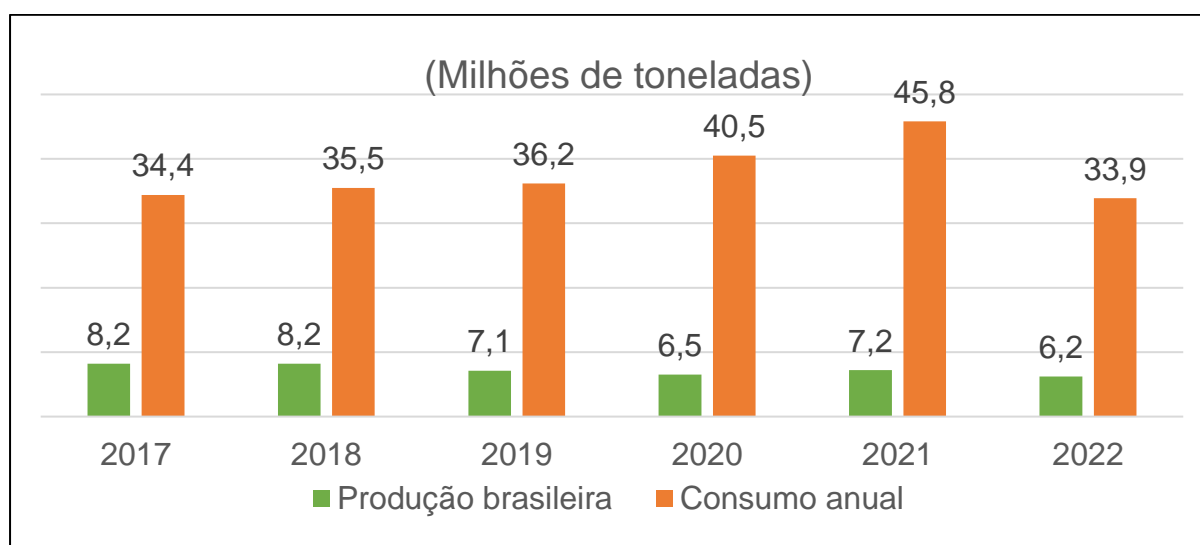


Figura 2. Comparação entre a produção e consumo de fertilizantes no Brasil durante os últimos 6 anos. Fonte: ANDA, 2021.

Os relatórios recentes da Organização das Nações Unidas (ONU) indicam que a população mundial ultrapassou os 8 bilhões em novembro de 2022 e segundo com suas projeções deve chegar em 8,5 bilhões em 2030 e 9,7 bilhões em 2050 (ONU,

2022). A preocupação central mundial sempre se relaciona com o suprimento das necessidades básicas ao sustento dessa população: a alimentação. Portanto, o agronegócio é um pilar fundamental para o sustento da vida e a preservação da raça humana no atual sistema mundial.

Tendo em vista os complicados cenários mundiais dos últimos anos, como a crise sanitária provocada pelo COVID-19, que além dos problemas de abastecimento provocou flutuações de preços, bem como os conflitos armados entre Rússia e Ucrânia que já ocasionaram elevação dos preços no mercado internacional e redução da oferta (MORAIS, 2022), causando essas crises geopolíticas um cenário atípico em 2022 onde o consumo foi reduzido.

O Ministério da Agricultura desenvolveu em 2020 o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF), como tentativa estratégica para lidar com essas problemáticas, e em março de 2022 foi aprovado mediante o decreto Nº10.991, o PNF 2022-2050 cujo principal objetivo é diminuir a dependência externa através de diferentes ações que incluem: incentivos na produção de fertilizantes, investimentos nas atividades de pesquisa, desenvolvimento, inovação e aperfeiçoamento da cadeia de produção e distribuição de fertilizantes no Brasil (DECRETO Nº10.991, 2022).

### 3.2. ROCHA FOSFÁTICA

Em termos mundiais, a rocha fosfática é considerada a única fonte viável para obtenção de fósforo, e não existem substitutos deste produto primário fornecedor de fósforo em larga escala para a indústria da agricultura.

Ainda que sejam conhecidos 370 minerais com teores de fósforo acima de 10% (WEBMINERAL, 2023), a maioria deles tem somente significado científico e mineralógico. Apenas os pertencentes a uma série denominada apatitas constituem minerais de minérios (LAPIDO, 2005) com importância econômica e técnica para obtenção de fósforo. Praticamente toda a indústria mundial desse elemento e os produtos derivados dele se sustenta nesse grupo.

As apatitas constituem o mineral de fosfato mais abundante na crosta terrestre e, quimicamente, as diferentes variedades respondem a misturas isomórficas de ortofosfato de cálcio ligado a  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  com substituições do halogênio por OH, O ou  $\text{CO}_3$ . Em algumas rochas, o  $\text{Ca}^{2+}$  pode ser encontrado parcialmente substituído por Mn, Sr, Mg, Na, K, P, etc. Além disso, o ânion  $\text{PO}_4^{2-}$  pode também ser substituído por  $\text{SO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{UO}_4^{3-}$  (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). Provavelmente, a substituição parcial de  $\text{PO}_4^{2-}$  por  $\text{UO}_4^{3-}$  explica a ocorrência de urânio nos minérios de Santa Quitéria-CE e Itaiaia-RJ (VIAN, 2012). Também é conhecido que as apatitas têm alta afinidade por elementos de terras raras (ETRs), cujos teores variam desde elementos-traço até valores significativos, dependendo de sua assinatura geoquímica e evolução nos diferentes tipos litológicos existentes (AYERS e WATSON, 1993).

As apatitas podem ser originadas por processos magmáticos, metamórficos, hidrotermais e sedimentários. Estas diferenças em sua gênese permitem classificá-los com base nas concentrações expressivas de seus respectivos íons em sua estrutura: hidroxiapatita ( $\text{OH}^-$ ), Fluorapatita ( $\text{F}^-$ ) e cloroapatita ( $\text{Cl}^-$ ). Algumas das variações nas ocorrências mineralógicas conhecidas mais comuns da apatita são apresentadas na Tabela 1. No entanto, por simplicidade as apatitas são comumente representadas pela fórmula geral  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$  (SOUZA e FONSECA, 2009; MELO, 2014). Quanto às suas características físicas, a apatita apresenta-se como um mineral de cor variável, brilho vítreo, fratura conchoidal, aspecto translúcido, dureza 5 na escala de Mohs e densidade variando de 3,0 a 3,2  $\text{g/cm}^3$  (DANA, 1976; PEIXOTO, FERREIRA e MATTOS, 2016).

Tabela 1. Algumas variações mineralógicas conhecidas mais comuns da apatita. Fonte: ATHENA MINERALOGY *apud* CHULA (2004).

<b>MINERAL</b>	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b>
Alforsita	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Belovita	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce},\text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$
Carbonato-fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{CO}_3,\text{PO}_4)_3\text{F}$
Carbonato-hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{CO}_3,\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Clinomimetita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Cloroapatita	$Ca_5(PO_4)_3Cl$
Estrôncio-apatita	$(Ca,Sr)_5(PO_4)_3(OH,F)$
Esvabita	$Ca_5(AsO_4)_3F$
Fermorita	$(Ca,Sr)_5(AsO_4,PO_4)_3(OH)$
Fluorapatita	$Ca_5(PO_4)_3F$
Fluorcafita	$Ca(Ca,Na,Sr)(Ca,Ce,Sr)_3(PO_4)_3F$
Hedifana	$Pb_3Ca_2(AsO_4)_3Cl$
Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Johnbaumita	$Ca_5(AsO_4)_3(OH)$
Morelandita	$(Ba,Ca,Pb)_5(AsO_4,PO_4)Cl$
Mimetita	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$
Piromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Turneaureita	$Ca_5[(As,P)O_4]_3Cl$
Vanadinita	$Pb_5(VO_4)_3Cl$

Embora existem depósitos de origem biogenético (<1%) com concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e muitos tipos de rochas contendo fósforo, concentrações de importância econômica podem ser encontradas em dois tipos de depósitos formados há aproximadamente 70 milhões de anos: os de origem sedimentar, geralmente associada com materiais derivados da vida animal (aprox. 85% da oferta mundial) e os de origem ígneo, decorrentes da atividade eruptiva dos vulcões (aprox. 15% da oferta mundial) (SOUZA e FONSECA, 2009).

Os minérios de fosfatos originados de sedimentos marinhos estão principalmente localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, China, Marrocos e Noroeste do Saara e Oriente Médio e os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos estão presentes na África do Sul, Canadá, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outros como mostra a Figura 3. No entanto algumas jazidas não são necessariamente constituídas por uma única classe de fosfatos, e podem coexistir vários tipos de fosfatos agrupados ou dispersos pelos depósitos (SOUZA e FONSECA, 2009).



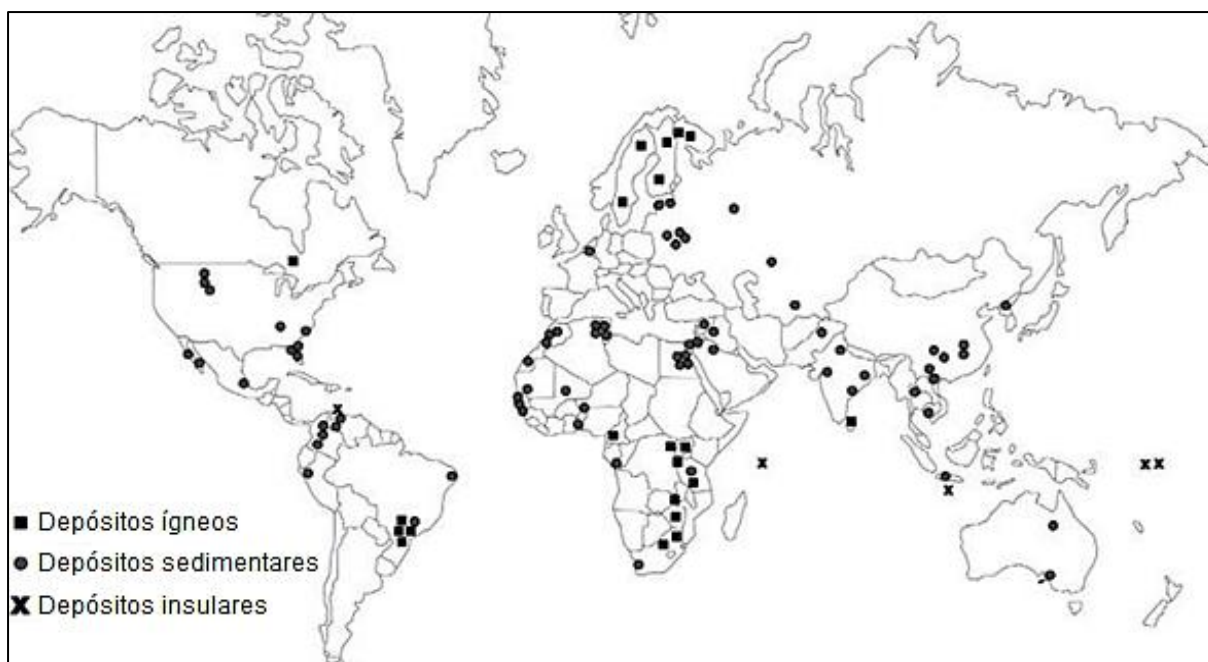


Figura 3. Localização dos depósitos fosfáticos economicamente e potencialmente viáveis. Fonte: McClellan e Van Kauwenbergh, 2010.

Segundo o relatório anual da United States Geological Survey (USGS, 2021) estima-se que as reservas mundiais totais de rocha fosfática em 2021 sejam da ordem de 71 bilhões de toneladas. Este recurso é distribuído (Figura 4) da seguinte forma: Marrocos com 50 bilhões de toneladas (70%), China com 3,2 bilhões de toneladas (5%), Egito com 2,8 bilhões de toneladas (3%), Argélia com 2,2 bilhões de toneladas (3%) e Síria com 1,8 bilhões de toneladas (3%). O Brasil ocupa a sexta posição com 2% das reservas globais, o que é equivalente a 1,6 bilhões de toneladas.

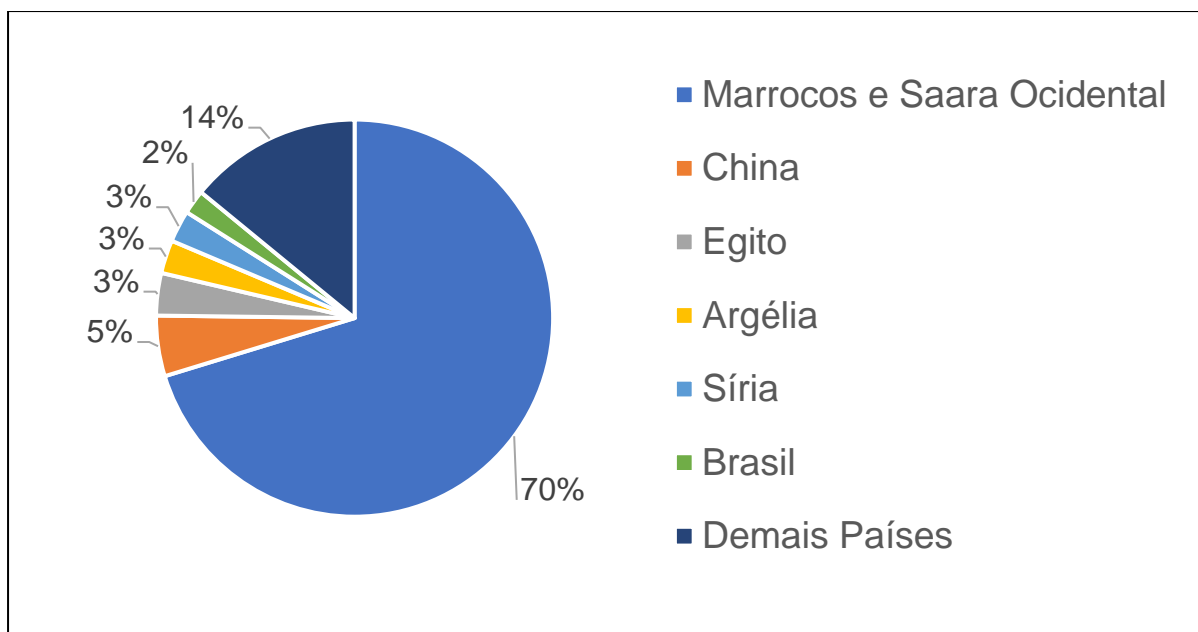


Figura 4. Reservas mundiais de rocha fosfática em 2021. Fonte: USGS, 2021.

No Brasil os depósitos de origem ígnea predominam e ocorrem de forma considerável, associados aos ambientes geológicos onde ocorreu intensa atividade vulcânica. Depósitos de rocha fosfática de tipo ígnea são encontrados nos estados de Minas Gerais (Araxá, Barreiro e Tapira), Goiás (Catalão) e Ceará (Santa Quitéria) (ALBUQUERQUE et al., 2012). No entanto, depósitos de origem sedimentar também podem ser encontrados, embora em menor presença (aprox. 20%) no Nordeste, principalmente em Pernambuco e Bahia (Irecê), e em outros estados, como Minas Gerais (Rocinha e Lagamar). Há grandes ocorrências de jazidas de concentração residual nos municípios de Anitápolis-SC, Pirocáua-MA e Trauíra-MA (SOUZA, 2008; ABRAM, 2016).

A qualidade fosfórica das rochas é expressa comumente no comércio, na indústria, nos meios técnicos e científicos em função de seu teor percentual de pentóxido de fósforo:  $P_2O_5$ . As especificações de composição impostas dependem do uso a que se destina. Por exemplo, para a fabricação de ácido fosfórico, teores mais altos (25 a 35%  $P_2O_5$ ) com uma baixa quantidade de carbonatos são necessários para evitar o consumo inútil de ácido de ataque, enquanto teores mais baixos podem ser aceitos para obter fósforo elementar (VIAN, 2012).

Cerca de 80% das jazidas fosfatadas naturais brasileiras são associados a rochas carbonatíticas com baixos teores de  $P_2O_5$  variando de 5 a 15% (GUIMARÃES et al., 2005; ZHANG et al., 2006; ALBUQUERQUE et al., 2012). Contudo, 6 tipos diferentes de ambientes geológicos originaram os depósitos fosfáticos brasileiros, sendo eles os magmáticos, ortomagmáticos, metassedimentares, sedimentogênicos, lateríticos e orgânicos como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Natureza geológica dos depósitos fosfáticos no Brasil. Fonte: LAPIDO et al., 2005.

<b>Ambiente geológico</b>	<b>Descrição</b>	<b>Localização</b>
Magmático	Complexos alcalino-carbonatíticos mesozoicos em que os minérios de mais elevados teores se formaram por enriquecimento supergênico de carbonatitos apatíticos e/ou piroxenitos apatíticos.	Catalão – GO Ouvidor – GO Tapira – MG Araxá – MG Patrocínio – MG Jacupiranga – SP Iperó – SP Anitápolis – SC
Ortomagmático	Complexos alcalino-carbonatíticos, proterozóicos, metamorfizados, nos quais ocorreram também concentrações residuais.	Angico dos Dias – BA Maecuru – PA
Metassedimentares	Nas bacias intracratônicas de idade proterozóica.	Patos de Minas – MG Irecê – BA Lagamar – MG Itaiaia – CE
Sedimentogênicos	Nas bacias marginais mesozoicas.	Paulista – PE Goiana – PE

Lateríticos	Materiais fosfatados aluminosos resultantes da lateritização de rochas sedimentares e metassedimentares, com teores elevados de fósforo.	Tauira – MA Pirocáua – MA
Orgânicos	Constituídos por excrementos de aves (guano). Sem interesse econômico pelas suas baixas reservas e localização.	Ilha Rasa – PE

No caso do Brasil, o patrimônio fosfático está distribuído nos estados de Minas Gerais (73,8%), Goiás (8,3%) e São Paulo (7,3%), seguido dos Estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba com os 10,6% restantes (MME, 2020). A Figura 5 mostra as áreas geográficas do país onde estão localizados os processos existentes atualmente para os fosfatos.

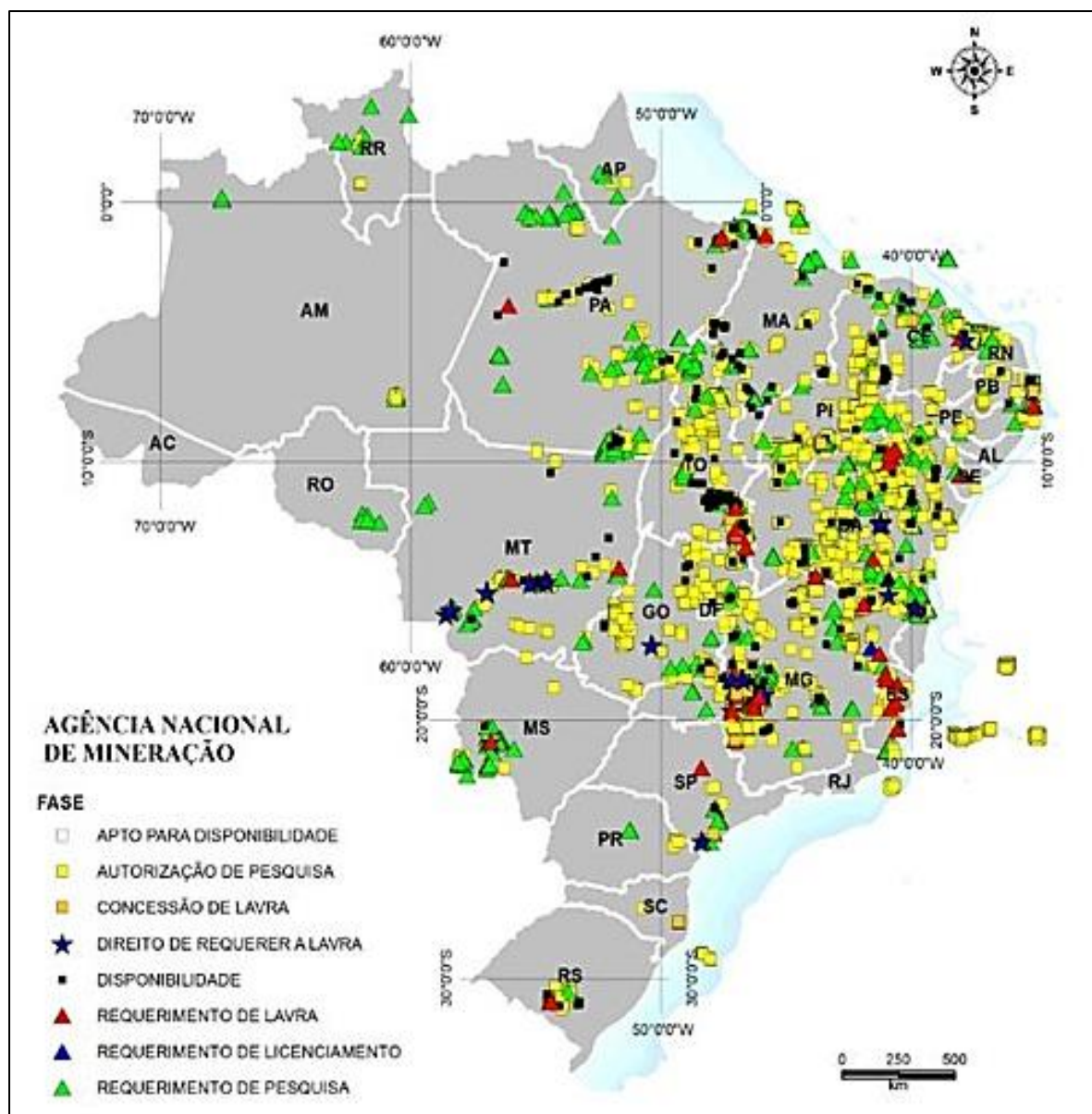


Figura 5. Processos existentes atualmente para fosfato. Fonte: ANM, 2021.

São encontradas minas na Província Alcalina do Alto Paranaíba, Província da Serra do Mar, Província do Arco de Ponta Grossa e Província Alcalina de Goiás. As minas e ocorrências de Minas Gerais pertencem à Província Alcalina do Alto do Paranaíba, a oeste no estado. Esses são: Serra Negra/Salitre (5 a 11% de teor de  $P_2O_5$ ), Tapira (7% de teor de  $P_2O_5$ ), Araxá (15% de teor de  $P_2O_5$ ) e Mata da Corda (3,5% de teor de  $P_2O_5$ ) (ABRAM, 2016).

### 3.3. JAZIDA DE SANTA QUITÉRIA

O minério fosfático utilizado nesta dissertação contém teor de  $P_2O_5$  de 22,3%, ganga com 40% de carbonatos e provém do depósito fósforo-uranífero da fazenda de Itataia no município de Santa Quitéria, Estado do Ceará. O depósito possui reservas lavráveis de 79,5 milhões de toneladas de minério com teores de 11% de  $P_2O_5$  e 998 ppm de  $U_3O_8$ , contendo neste minério 8,9 milhões de toneladas de  $P_2O_5$  e 79,3 mil toneladas de  $U_3O_8$ . O fosfato e o urânio ocorrem sob a forma de um mineral chamado colofanito que é uma fluorapatita, constituindo o maior depósito brasileiro de urânio fóssil (RIBEIRO, 2008).

A jazida foi descoberta em 1976 pela NUCLEBRÁS (atual INB – Indústrias Nucleares do Brasil S.A.), graças à detecção de uma anomalia radiométrica localizada no município de Santa Quitéria (MIRANDA, 2016). Em 2009, foi elaborado o projeto de exploração do depósito, mediante a formação do Consorcio Santa Quitéria, formado pela parceria entre a empresa privada que ganhou a licitação Galvani – Fosnor fertilizantes Fosfatados do Norte-Nordeste S.A. e a estatal INB que é a detentora dos direitos minerários da jazida. O projeto não conseguiu obter a aprovação da licença ambiental de exploração até 2011, depois foi remodelado em 2020 com previsão de investimento de US\$ 400 milhões e espera-se que em 2025 inicie suas operações de extração e processamento.

O projeto contempla a construção de um complexo minero-industrial, devido ao fato de que será realizada a extração do minério, sua concentração e a industrialização dos produtos. O produto principal será o fosfato que ficará com a Galvani e será utilizado para fabricação de fertilizantes e ração animal; e o coproduto será o concentrado de urânio, que será entregue à INB para ser utilizado na fabricação do combustível nuclear para geração de energia elétrica. Por um lado, pretende auxiliar o PNF 2022-2050 e, por outro, tem previsão de tornar o Brasil autossuficiente em concentrado de urânio podendo levar o país à categoria de exportador do produto. A estimativa é que sejam produzidas 1,05 milhão de toneladas de fertilizantes fosfatados por ano e outras 220 mil toneladas de fosfato bicálcico e 2,3 mil toneladas de concentrado de urânio (INB, 2022).

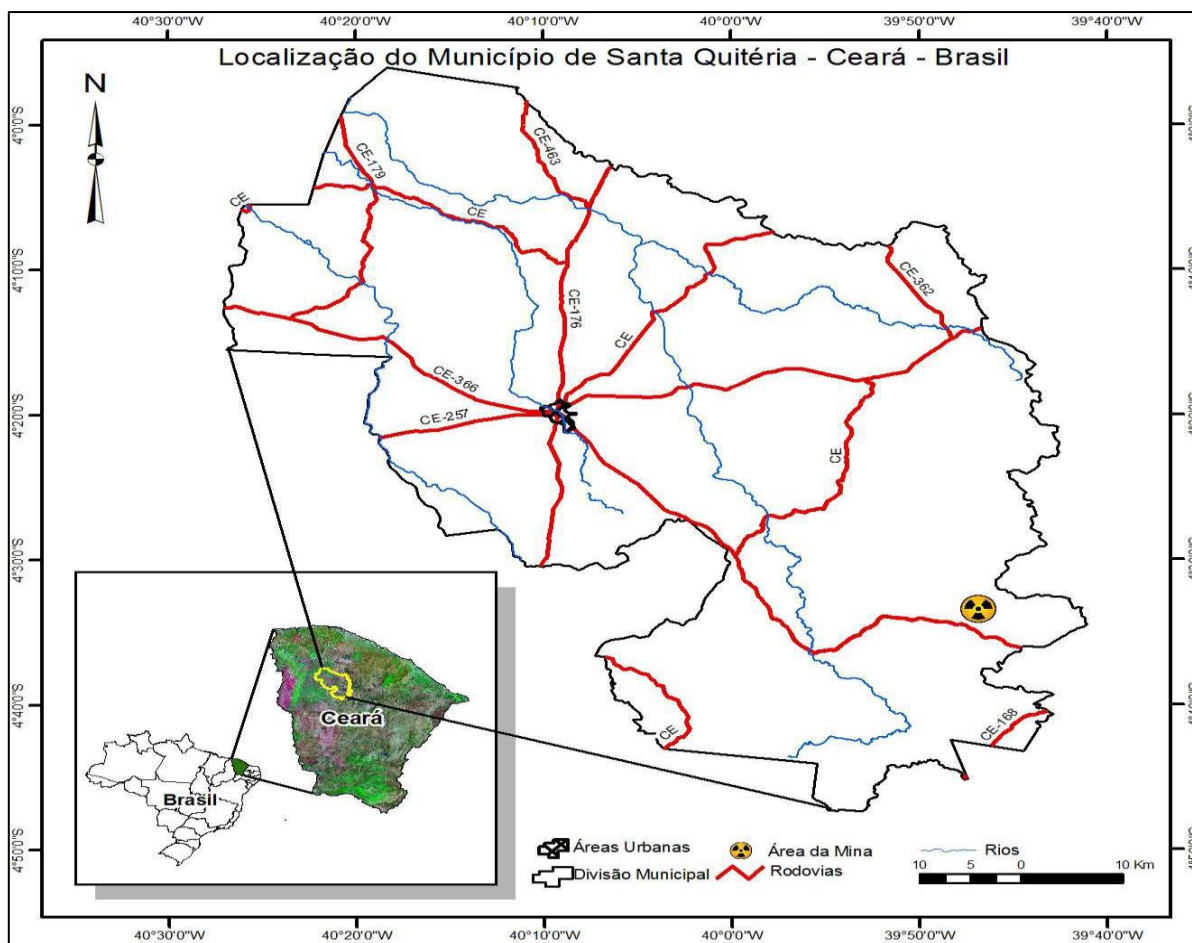


Figura 6: Mapa de localização do Município de Santa Quitéria, Ceará. Fonte: Revista Geonorte, 2012.

No aspecto geológico, a jazida de Santa Quitéria encontra-se associada a uma seqüência metamórfica constituída por migmatitos na base, sotopostos a quartzitos e gnaisses capeados por calcários cristalinos, atribuída ao Paleoproterozóico (2500 milhões de anos). As rochas hospedeiras que envolvem o depósito são paragneisses juntamente com grandes lentes de carbonato ao longo de uma das duas unidades tectônicas que o constituem, o denominado Cinturão Dobrado de Jaguaribe. A segunda unidade tectônica é chamada o Maciço Santa Quitéria. A rocha na qual ocorre mais de 80% da mineralização tem sido descrita como colofanito (INB, 2011) e é composta por fluorapatita microcristalina, límpida, e de esfeluritos com estrutura fibrorradial, intimamente associados a massas de colofanacriptocristalina (DARDENNE e SCHOBENHAUS, 2001).

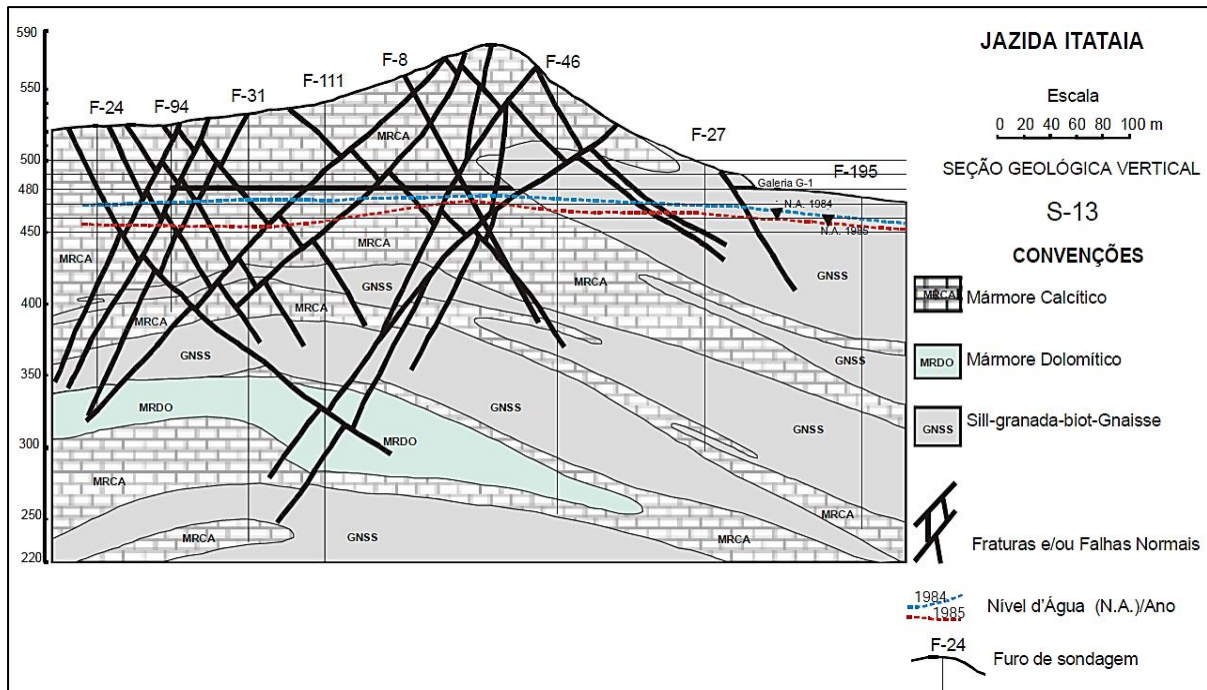


Figura 7. Seção geológica do Depósito de Santa Quitéria. Fonte: NUCLEBRAS, 1984.

O minério tem-se ainda uma reserva de 32 milhões de toneladas de calcário associado ao minério no corpo principal 46 milhões de toneladas de calcáricalcítico, isento de mineralização fósforo-uranífera, com características adequadas para fabricação de cimento, cal e tintas. Nesta jazida pode ainda se aproveitar cerca de  $300 \times 10^6 \text{ m}^3$  de mármore, praticamente isento de urânio (FURTADO, 1985; AQUINO, 1987).

### 3.4 CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO

Como já foi mencionado, as principais minas brasileiras de rocha fosfática (em operação e prospecção) são ígneas e a lavra é realizada a céu aberto (LAPIDO et al., 2005). Os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa devido ao grande número de combinações e substituições que o íon ortofosfato possibilita, juntamente com as impurezas associadas aos diversos tipos de ambientes de formação (LOUREIRO, MONTE e NASCIMENTO, 2005).



O fosfato brasileiro originado de depósitos ígneos tem ocorrência simultânea de vários minerais de ganga, sendo os mais frequentes os carbonatos, óxidos de ferro, silicatos de alumínio e magnésio, micas, vermiculita, e minerais portadores de titânio (SILVA et al., 2019; MELLO, 2021). Portanto, a opção mais adequada de tratamento e as rotas de processo para concentrar um determinado minério de fosfato dependem da origem do mesmo, assim como da natureza dos minerais de ganga associados que precisam ser separados da apatita (OLIVEIRA, 2010).

A tecnologia necessária para concentrar os complexos minerais fosfatados ígneos foi desenvolvida no final da década do 60 por meio do trabalho do professor de Engenharia de Minas da Universidade de São Paulo, Paulo Abib Andery (1922-1973), que de forma pioneira na época conseguiu conceber e implementar o chamado “Processo Serrana” que consistia na flotação em meio alcalino ( $\text{pH} > 10$ ) com amido de milho como agente modificador para deprimir os carbonatos e ácidos graxos de cadeia longa como agentes coletores de apatita, desenvolvido principalmente para minérios cuja ganga era predominantemente composta por carbonatos como calcita e dolomita. Esse processo permitiu o aproveitamento de mais de 300 milhões de toneladas de um carbonato, que na época era considerado estéril e levou à implantação de um parque industrial no então Município de Jacupiranga-SP, mostrando em termos de inovação tecnológica que era possível separar apatitas de carbonatos por flotação (FILHO, 1993). O processo respondeu razoavelmente bem à maioria dos minerais que compõem a jazida de Cajati-SP, mas minerais de outras jazidas de Minas Gerais e Goiás apresentaram problemas associados ao intemperismo geológico das rochas e às mineralogias mais complexas contendo gangas silicatadas e óxidos em maior quantidade das aquelas de Cajati-SP (ASSIS, 1996).

A mineralogia complexa dos depósitos ígneos quando comparada com os sedimentares levou à definição de reagentes específicos para a flotação de rocha fosfática. Isso marcou nos anos 70 o início de vários processos de melhoria e soluções específicas para as diferentes jazidas brasileiras, onde sua mineralogia dita a forma como o beneficiamento será feito de acordo com as características intrínsecas de cada um dos minérios. Ao longo dos anos tem sido desenvolvido vários

estudos e pesquisas para concentrar apatita, os que incluem separação em meio denso, calcinação-digestão, lixiviação ácida, separação magnética e flotação.

Porém, atualmente a flotação é a tecnologia mais utilizada para obtenção de concentrados fosfáticos de nível industrial-comercial (SIS et al., 2003; SHOBY et al., 2014; GUIMARÃES et al., 2006; ALBUQUERQUE, 2010; MELLO et al., 2021). Além de sua alta seletividade para diferentes minerais, a flotação é um método altamente eficiente para o processamento de partículas finas. O processo é baseado nas propriedades físico-químicas superficiais dos minerais e a separação só é possível com o auxílio de produtos químicos como coletores, espumantes, modificadores e depressores, de acordo com cada caso particular. Portanto, todas as variáveis operacionais do processo devem ser consideradas para cada caso particular, por exemplo, Bolin (1983) demonstrou que a seletividade pode ser melhorada em um minério complexo contendo scheelita, fluorita e calcita, através da escolha de um tipo de coletor adequado e controle do pH.

Os fosfatos, juntamente com os carbonatos, sulfatos, tungstos, molibdatos e niobatos são classificados como minerais levemente solúveis (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). Essa propriedade é significativamente importante na flotação, pois determina a composição química da fase aquosa por meio da dissolução de certos íons, além de ser responsável pela carga superficial das partículas minerais. Aquelas minerais como a apatita, que possuem substituições isomórficas ou constituintes de outros minerais, podem dissolver espécies que modificam as propriedades físico-químicas do sistema, tornando a separação por flotação complexa. Isso se deve ao fato de que as substituições na estrutura cristalina regem as propriedades superficiais, devido à variação dos íons que determinam o potencial na superfície e isso por sua vez controla a seletividade de adsorção dos reagentes (SOMASUNDARAN, 1991). O sucesso da flotação de apatita é muito prejudicado pela presença de íons como Fe, Al, Mg, entre outros, quando eles migram para a solução aquosa, pois podem então ser especificamente adsorvidos na apatita, assim como outras espécies como as micas que possuem alta capacidade de troca iônica (BARROS, 1997; GUIMARÃES et al., 2005). Portanto, diferentes composições químicas de constituintes ou substituições na estrutura cristalina na apatita levarão a diferentes desempenhos na flotação.

A eficiência da flotação de apatita é dependente do processo de dissolução do sistema apatita/carbonato porque tanto a apatita quanto a calcita são minerais semisolúveis de natureza hidrofílica. Isso significa que a hidrofobização seletiva é um elemento-chave (SOMASUNDARAN et al., 2002, 6) e os esforços para melhorar esta condição são direcionados tanto para as condições operacionais quanto para os reagentes mais adequados (ALBINO et al., 2015).

Somasundaran et al. (1985) avaliaram a estabilidade química do complexo sistema apatita/calcita/dolomita em relação à atividade dos íons cálcio e à influência do pH do sistema. Eles observaram que quando o pH do sistema é alcalino, duas situações podem ocorrer: a) dissolução dos minerais calcita e dolomita, com posterior precipitação na superfície da apatita e b) uma reação de carbonatação que forma um produto na superfície da apatita.

Albuquerque et al. (2007) avaliaram o efeito dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes em águas duras na flotação de uma amostra de minério fosfático proveniente da Bahia. Usaram como coletor uma mistura de ácido graxo e sulfossuccinamato, e amido de milho como depressor. O estudo concluiu que concentrações de 212 ppm dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  prejudicam significativamente o processo, e concentrações acima de 408 ppm produzem a inibição completa da flotação da apatita. Este comportamento também foi verificado por Guimarães e Peres (1999) que descobriram que concentrações tão baixas quanto 50mg/L desses íons têm um impacto negativo significativo na resposta à flotação de apatita, pois eles interagem com o coletor formando compostos insolúveis que reduzem a quantidade de coletor disponível para atuar na flotação, bem como reduzir a seletividade devido à adsorção de hidrocomplexos metálicos na interface silicato/solução (FUERSTENAU, 1984; FUESTENAU e PALMER, 1976). Por outro lado, os íons cálcio estão presentes na composição química da apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ ). Assim, quando são utilizados coletores do tipo ácido graxo saponificado, a adsorção deste coletor ocorre em todas as superfícies onde este íon cálcio é encontrado (LU et al., 1998). A liberação de íons de cálcio devido à solubilização permite que os íons hidrogênio sejam adsorvidos quimicamente na superfície da apatita através do processo de protonação, formando a monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ) (AMANKONAH e SOMASUNDARAM, 1985). A formação ou adsorção deste composto na superfície da apatita causa sua depressão, pois impede a adsorção de íons surfactantes na superfície. A presença

de íons  $\text{Ca}^{2+}$  livres também interfere na formação de monetita, portanto, minimizar a concentração desses íons em solução melhora a resposta à seletividade no estágio de pH ácido. (ABOUZEID et al., 2009). Somasundaran et al. (1985) estudaram isoterma de solubilidade ( $25^\circ\text{C}$ ) para o sistema apatita/monetita/calcita (Figura 8) e observaram que para valores de pH inferiores a 4,8 a monetita é menos solúvel (ou seja, mais estável) do que a apatita. portanto, em valores inferiores a esse pH, a apatita e a monetita poderiam revestir as partículas de apatita.

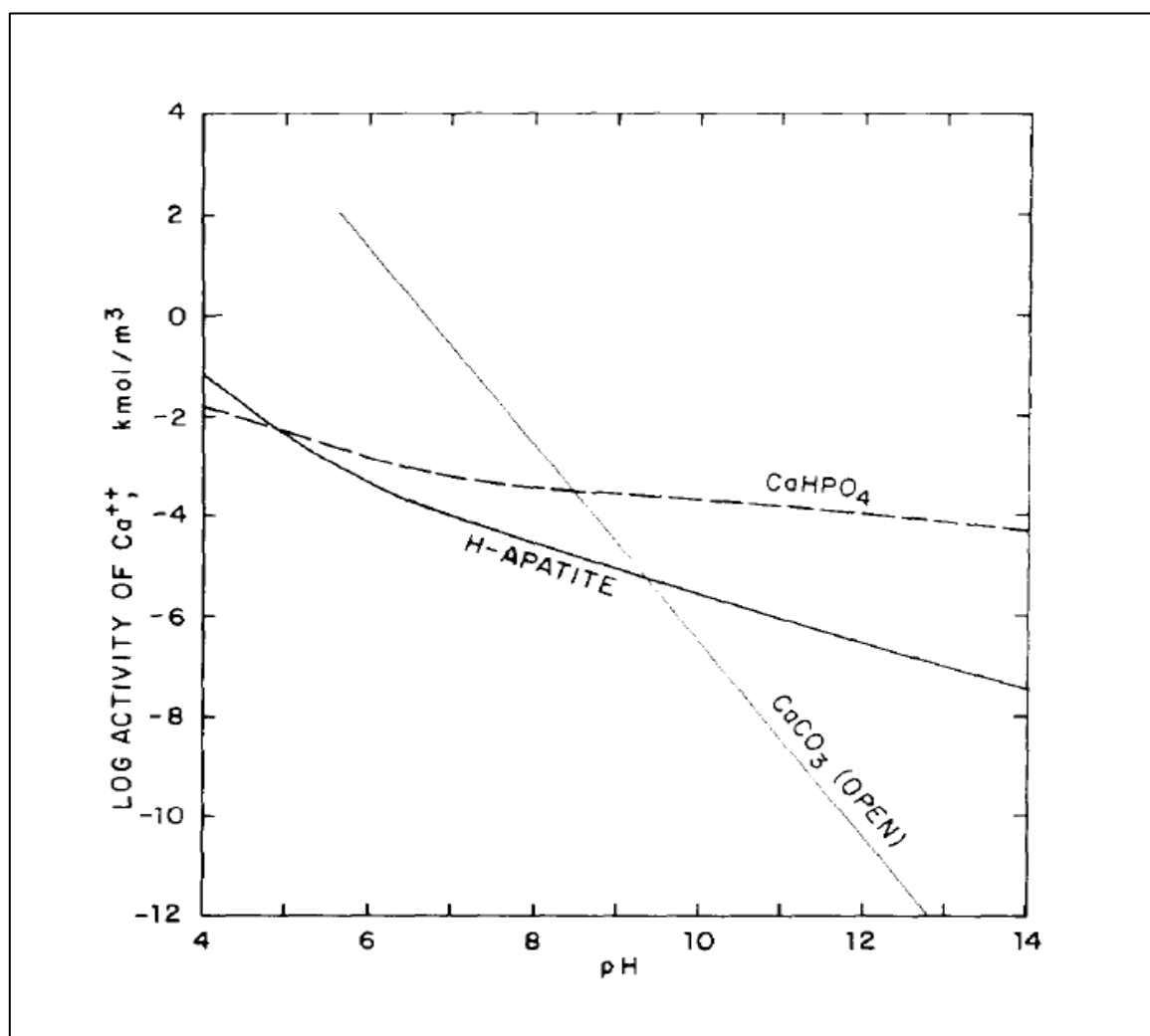


Figura 8. Solubilidade da apatita, calcita e monetita a  $25^\circ\text{C}$ . Fonte: Somasundaran et al. (1985)

Então, as propriedades interfaciais dos minerais levemente solúveis são governadas pela natureza e concentração de espécies minerais dissolvidas, que por sua vez dependem do valor do pH, composição dos minerais, potencial elétrico e da

temperatura. Qualquer perturbação nesses parâmetros durante algum estágio do processo pode desbalancear o equilíbrio mineral/solução e elevar a precipitação de espécies ou adsorção de alguma espécie sobre outra, resultando na conversão de uma superfície mineral em outra, como demonstraram Hanna e Somasundaran (1976). Estes pesquisadores mostraram que sob determinadas condições de pH, a superfície da apatita pode ser convertida em calcita ou fluorita deteriorando a seletividade de adsorção do coletor. Essa seletividade do coletor também pode ser diminuída devido às espécies dissolvidas na fase aquosa, quando complexadas aos surfatantes aniônicos ou catiônicos, comumente utilizados na flotação desses minerais levemente solúveis.

É sabido que ocorrem alterações nos valores de pH de polpas contendo minerais levemente solúveis (SOMASUNDARAN e AGAR, 1966), pois está associada à dissolução dos minerais (Equação 1) e a hidrólise de íons, neste caso de cálcio e carbonato na superfície ou na solução liberando íons  $H^+$  e  $OH^-$  (Equação 2). Pugh e Stenius (1984) descobriram que a dissolução da calcita influencia mais do que a dissolução de apatita e a da fluorita nas alterações do pH da polpa.



Essas dissoluções de apatita/carbonato na polpa afetam a solubilidade uma da outra. Ou seja, os íons liberados por cada uma dessas espécies interagem no comportamento eletrocinético da outra. Isso foi o que Amankonah et al. (1985) observaram quando as solubilidades de apatita e calcita são diferentes quando medidas em água pura, do que quando há sobrenadantes na solução. A Figura 9 mostra o comportamento da solubilidade dessas espécies em água pura e em solução com sobrenadante de cada espécie. A solubilidade da apatita é menor que a solubilidade da calcita em água pura para qualquer valor de pH. Na presença de sobrenadante calcita torna-se mais insolúvel, o que se acentua em pH mais alcalino, que está relacionado com a predominância de íons  $PO_4^{3-}$  naquela faixa de pH, tornando a calcita mais estável do que se estivesse em água pura (AMANKINAH et al., 1985).

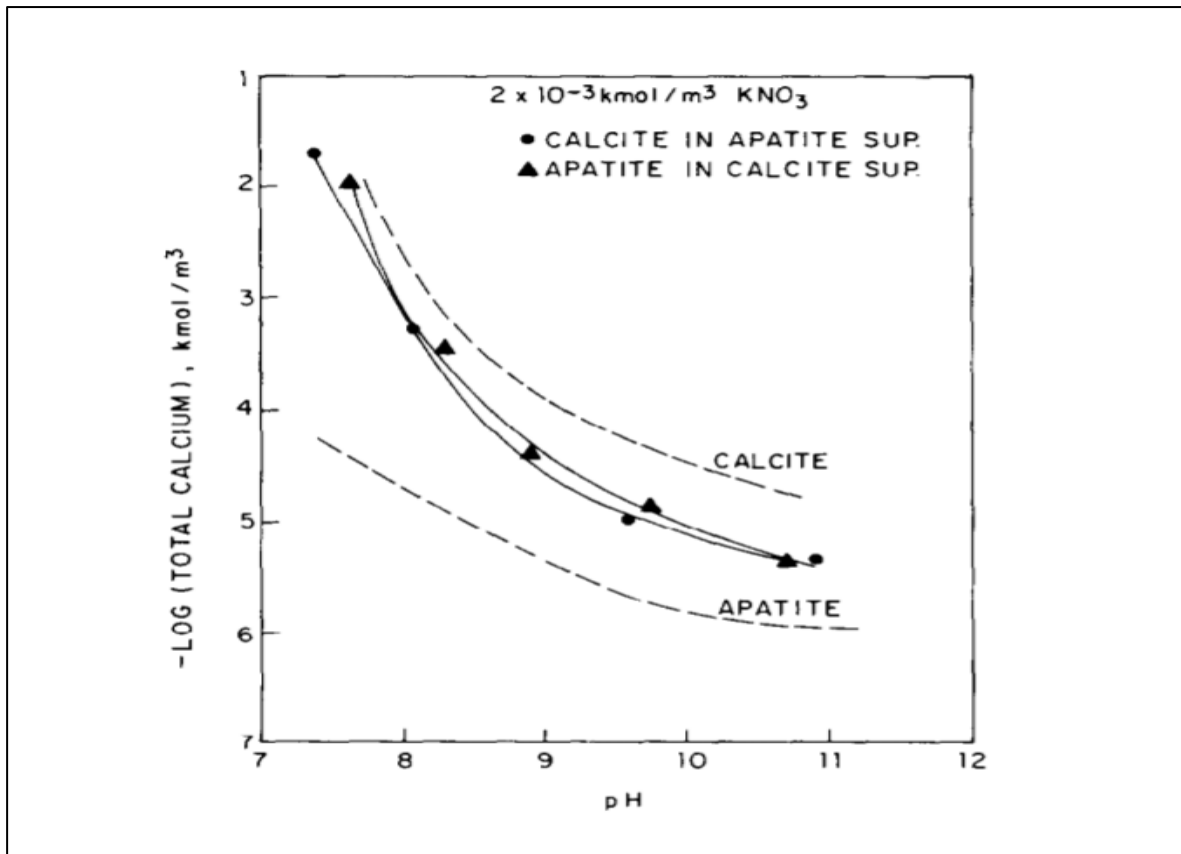


Figura 9. Solubilidade da apatita e da calcita em água pura (linha tracejada) e em soluções de sobrenadantes (linha cheia) a 25°C. Fonte: Amankonah et al. (1985)

Os autores destacam um ponto específico do estudo, quando o pH é maior que 9,3 (isoterma a 25°C) a calcita é menos solúvel que a apatita, ou seja, a calcita é mais estável que a apatita. Portanto, em soluções alcalinas onde o pH é maior que 9,3 (Figura 8), a calcita pode precipitar da solução e se depositar na superfície da apatita, formando um revestimento superficial que a recobre. Equivalentemente, sob este valor de pH, a conversão de calcita em apatita pode ser alcançada. Considerando a reação química (SOMASUNDARAN et al., 1985) que rege esses equilíbrios, o processo pode ser melhor compreendido mediante a Equação 3.



Estudos realizados por Chander e Fuerstenau (1979) reforçam a importância do controle do pH, pois está diretamente relacionado com o equilíbrio termodinâmico das dissoluções e presença de espécies na polpa. Os autores determinaram o ponto isoelétrico (PIE) em pH = 8,7 (Figura 10). Para valores menores que o PIE, a apatita

apresenta uma carga superficial positiva, provavelmente adquirida pela adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , e para valores maiores que o PIE, a carga superficial da apatita é negativa, associada à adsorção de íons  $\text{OH}^-$ .

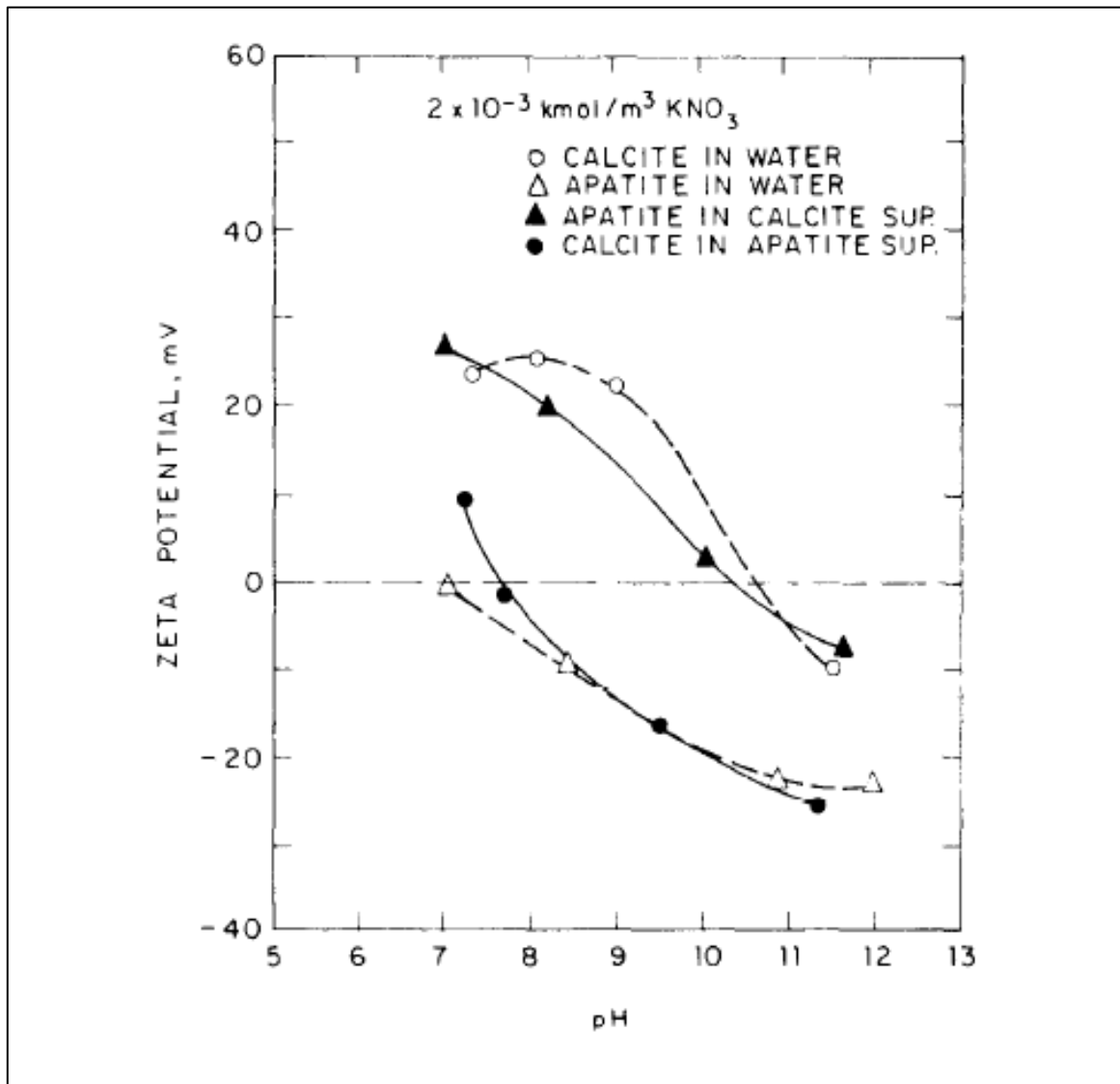


Figura 10. Diagrama do efeito dos sobrenadantes no PIE da apatita e da calcita.

Fonte: Amankonah et al. (1985)

Os sobrenadantes de apatita/calcita modificam os PIE uns dos outros. Por exemplo, a apatita muda seu PIE de 7,4 em solução aquosa de  $\text{KNO}_3$  ( $2 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ) para 11,0 quando são encontrados sobrenadantes de calcita. Para a calcita há uma variação no PIE de 10,5 para 6,5 (AMANKONAH et al., 1985).

Porém, a separação entre os sais (apatita) e a ganga carbonatada (calcita/dolomita) é um problema mundial (HANUMANTHA et al., 1989; PENG e GU, 2005) devido principalmente às semelhanças nas características físico-químicas superficiais que compartilham esses minerais, fazendo com que a eficiência de seletividade do coletor diminua consideravelmente, e, portanto, ocorre contaminação no concentrado obtido.

Os processos de beneficiamento brasileiros compreendem normalmente circuitos de cominuição (britagem primária, secundária e moagem primária) para liberação da apatita em torno de 65# Tyler (aprox. 210  $\mu\text{m}$ ), separação magnética para remoção de óxidos de ferro, deslamagem de partículas <10  $\mu\text{m}$  usando ciclones (pois a presença de lamas afeta negativamente a recuperação na fase de flotação (RALSTON e DUKHEN, 1999)), concentração por flotação e espessamento conforme exigido pela mineralogia do minério e o produto desejado (MELLO et al., 2021). Depósitos de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída por minerais silicatados (10 a 37%) e óxidos/hidróxidos de ferro (30 a 51%) com menos de 5% de ganga carbonatada (ABOUZEID, 1993).

Para a etapa de concentração por flotação, diversas rotas tem sido aplicadas aos minérios brasileiros, visando obter o melhor caminho para cada caso. Um dos reagentes mais utilizados para a flotação de apatitas e carbonatos é o oleato, um sabão de ácido oléico que corresponde a uma molécula com 18 átomos de carbono e uma ligação dupla (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991; GUIMARÃES et al., 2005). A grande maioria dos óleos vegetais utilizados para flotação contém ácido oleico em sua composição. A adoção de ácidos graxos, especialmente óleos de soja e arroz, como coletores e o amido de milho como reagente depressor dos minerais de ganga como calcita, hematita, magnetita, silicatos e perovskita (LEAL FILHO, 2002) permitiram a exploração econômica de minas brasileiras tais como Cajati-SP, Araxá-MG e Catalão-GO (SILVA et al., 2017). Diversos estudos têm demonstrado que extratos de óleos vegetais ricos em ácidos graxos possuem alto potencial para serem utilizados como coletores, principalmente devido à presença de grupos carboxílicos em sua estrutura química. Como os coletores mais comuns adotados industrialmente são sintéticos, caros e podem contribuir para a degradação ambiental, a busca por coletores baratos, confiáveis, sustentáveis e ecologicamente corretos é considerada muito importante, principalmente se esses coletores puderem gerar lucros na recuperação de fosfato e/ou aumento da seletividade do processo.



Johnston e Leja (1978) estudaram a flotação de carbonatos (calcita/dolomita) com depressão de apatita usando ácido fosfórico, para minérios com baixo teor de apatita e alto teor de carbonatos. O concentrado *rougher* continha apatita e carbonatos. Em uma segunda etapa de flotação deste concentrado, com a presença de íons ortofosfato na solução, conseguiram a concentração de calcita e a depressão da apatita. No entanto, a presença de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no minério causa um alto consumo de íons ortofosfato, como resultado da substituição dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  na superfície da gipsita. Com a adição de quantidades adequadas de íons sulfato, essa substituição pode ser evitada, mas estando em meio ácido, os minerais calcita e dolomita sofrem dissolução e liberam íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  que, como já foi visto em estudos anteriores, interferem na flotação, assim como precipitando na forma de fosfatos de cálcio e de magnésio, aumentando o consumo total de ácido fosfórico.

Peng e Gu (2005) testaram uma rota de dois estágios para separar dolomita em um minério fosfático da Flórida, Estados Unidos. A primeira etapa consiste na flotação da dolomita ( $<140 \mu\text{m}$ ) com ácido graxo como coletor de carbonato, e uma mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico (na proporção de 2:1) para deprimir a apatita e manter o pH entre 5,0 e 5,5. Na segunda etapa, o material afundado é submetido à flotação catiônica dos silicatos com amina graxa e óleo diesel, em pH 7,0 a 8,0. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, no qual foi obtido um concentrado com 31,6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 0,8% de  $\text{MgO}$ , obtendo uma recuperação de 92% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir de um minério com 26,7% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 2,2% de  $\text{MgO}$ . Os autores afirmam que esta flotação reversa de carbonatos (dolomita/calcita) com ácido graxo e depressão do fosfato constitui um caminho promissor para a separação seletiva de minérios de fosfato com ganga carbonática.

Um processo semelhante é repetido em uma planta de processamento de fosfato em Hubei, China. O 90% das reservas de fosfato daquele país contêm dolomita como ganga com teores entre 2 e 10%. O processo corresponde à flotação reversa, com um estágio *rougher* e dois estágios *scavenger*. O minério alimentado contém 24,5 a 27,0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e ganga com 3,5 a 4,5% de  $\text{MgO}$ . O ácido graxo é utilizado como coletor (700 g/t) e o ácido fosfórico (3 a 5 kg/t) como regulador de pH e depressor de apatita. O produto obtido contém 30% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 0,5% de  $\text{MgO}$  com recuperação

metalúrgica de 97%. Outra planta, também na China, mas em Yunnan, aplica o mesmo circuito, porém os teores de alimentação são diferentes, pois contém de 6 a 9% de MgO e 24% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por esta razão, são utilizadas quantidades maiores de ácido sulfúrico (15 kg/t) e coletor (600 a 800 g/t). O produto obtido contém 33% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com menos de 1% de MgO e alcançando uma recuperação metalúrgica de até 93% (WANG et al., 2015).

Um esquema de processo de nível industrial para flotação de minério fosfático que foi desenvolvido em meados da década de 1980 no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear considera duas etapas: flotação *bulk* de calcita e apatita com coletor aniônico (ácido graxo) em pH alcalino, normalmente em torno de 10-11, seguido de flotação de calcita em pH ácido (em torno de 5,5-6,0) utilizando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como depressor da apatita (AQUINO e FURTADO, 1985). Esse processo também é utilizado para minérios de jazidas sílico-carbonatadas brasileiras como a mina Barreiro em Araxá-MG e a mina Catalão-GO (RESENDE et al., 2011; TAKATA e SHIMABUKURO, 2006) e foi estudado por Louzada et al. (2010), com o minério fósforo-uranífero da jazida de Santa Quitéria-CE, onde os pesquisadores exploraram o mecanismo de controle de pH com ácido fosfórico. Os resultados mostraram que a flotação seletiva na segunda etapa de separação apatita/calcita pode ser alcançada em uma ampla faixa de pH ácido se uma concentração adequada de ácido fosfórico for usada. Em valores abaixo de pH = 6,0, concentração de ácido fosfórico de 10<sup>-2</sup> [M] e concentração de 146 mg/L de oleato, a apatita apresentou comportamento completamente hidrofílico. Em pH = 5,5 e concentrações superiores a 1x10<sup>-2</sup> [M] de ácido fosfórico, encontraram que a apatita se tornou hidrofílica e a calcita mais hidrofóbica permitindo a separação seletiva entre elas.

O relatório de impacto ambiental, RIMA (2014), que foi apresentado para o beneficiamento do minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria-CE, declara que as operações unitárias a serem utilizadas serão britagem primária, secundária (britador de mandíbulas) e terciária (britador cônico). O material com tamanho menor que 3/4" (19,05 mm) entra na etapa de moagem até atingir o tamanho de 220 µm. A moagem será realizada em duas etapas iniciando com um moinho de barras em circuito aberto e depois em um moinho de bolas operando em circuito fechado com arranjo de hidrociclones para classificação. Uma etapa de deslamagem é considerada, a qual é

alimentada pelo *overflow* dos hidrociclones, o qual consiste em material fino abaixo de 5  $\mu\text{m}$ , correspondente à lama natural e a gerada pelos processos de cominuição. O material grosso (-220  $\mu\text{m}$  +5  $\mu\text{m}$ ) que sai do *underflow* dos hidrociclones alimenta o próximo estágio de flotação. A flotação na primeira etapa *bulk* será realizada em colunas de flotação considerando configuração *rougher/cleaner* e a segunda etapa de flotação reversa realizada em células mecânicas com configuração *rougher/scavenger*. Segundo o relatório, a partir de uma amostra com 15,8% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 24,4% de  $\text{CaCO}_3$ , pode-se obter um concentrado com 32,2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 49,3% de  $\text{CaO}$ , com uma recuperação global de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em torno de 77% (recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 85% na flotação).

Essa configuração de duas etapas de flotação também é amplamente utilizada em outros processos de beneficiamento de fosfatos na Arábia Saudita, China e Marrocos, onde ácidos fortes como ácido fosfórico e ácido sulfúrico são usados como depressores de apatita, e os carbonatos são flotados seletivamente com ácidos graxos como coletores (MATIOLLO, 2019). Uma rota de processo semelhante é aplicada para um minério de origem sedimentar, porém com ganga carbonato silicatada na Flórida, Estados Unidos, onde foi nomeada como *Crago Double Float* (HOUOT, 1982; MOUDGIL, 1988; EL-SHALL ET AL., 2004; ABOUZEID, 2008) e consiste de uma etapa *rougher* onde apatita é flotada da sílica e carbonatos com ácidos graxos (360 a 900 g/t) e óleo combustível (450 a 1800 g/t). Logo o concentrado obtido (18 a 25%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) passa por etapas de acidificação com ácido sulfúrico, para ingressar numa etapa *cleaner* de flotação reversa da sílica com aminas (45 a 90 g/t) e querosene (20 g/t) em pH 7,0 onde é obtido um concentrado de 30% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  nessa segunda etapa (SIS e CHANDER, 2003).

Apesar destes processos ser eficientes, geram problemas relacionados ao uso intensivo de ácidos fortes, pois estas substâncias contaminam as águas de processo impossibilitando sua recirculação, devido à elevada quantidade de íons que permanecem dissolvidos nelas e que afetariam negativamente a flotação, como já foi analisado em vários estudos que sugerem tratar essas águas usadas para reutilizá-las e evitar seu descarte, pois caso contrário, seriam um resíduo potencial que causaria impacto ambiental negativo pela presença de ácidos e outros íons na mesma

(PICKETT, 1973; PICKETT e JOE, 1974; MEHROTRA e SIYARAMAKRISHNAN, 1986; RAO e FINCH, 1989).

No entanto, embora alguns minérios apresentem composições mineralógicas semelhantes, essa não é a única característica que controla o desempenho da flotação e não pode ser generalizado para todos os casos e minérios, pois alguns autores constataram que a heterogeneidade física (textura) e química (impurezas) na superfície do mineral também influencia (ASSIS et al., 1987). Essas diferenças podem ocorrer até mesmo na mesma jazida, levando a diferentes respostas aos processos de flotação.

Um exemplo disso é o minério de Cajati-SP, contendo 12% de apatita, de origem ígnea e com alto teor de carbonato (57% de calcita e 21% de dolomita), que é tratado em etapas de moagem, separação magnética, deslamagem, flotação de grossos (44 a 500  $\mu\text{m}$ ), flotação de ultrafinos (5 a 44  $\mu\text{m}$ ), espessamento e filtração. O circuito de flotação é composto por células mecânicas e uma coluna para grosso e uma coluna para ultrafinos, utilizando apenas coletores naturais (ácido graxo de óleos vegetais) ou misturas de coletores naturais e sintéticos (sulfossucinato, sulfossucinamato), e amido de milho como depressor conseguem separar, com recuperação de 70% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , a apatita dos carbonatos, viabilizando o beneficiamento do minério primário com apenas 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (SAMPAIO *et al.*, 2001; ANDERY, 1968), o que constitui uma exceção aos demais minérios, que, embora tenham mineralogia similar, não respondem a essas etapas de forma eficiente à flotação.

Embora o objetivo de todo processamento de minério fosfático seja concentrar o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , não se deve esquecer que as outras espécies encontradas no concentrado influenciarão na qualidade do produto para o próximo uso. Após o processo de concentração, o produto comercializado é um concentrado fosfático que deve conter idealmente teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  igual ou superior a 30%, razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1,6$ ; razão  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 0,02$  e porcentagem de  $\text{MgO} < 1\%$  (ABOUZEID, 2008; CHANDER, 2003a, 2003b) além de outras especificações encontradas na Tabela 3, focada na fabricação de fertilizantes. Maior presença de carbonatos leva a um maior consumo de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato. A dolomita causa problemas no estágio de filtração, aumento da viscosidade do ácido fosfórico e diminuição da quantidade de

$P_2O_5$  solúvel no concentrado obtido durante a acidulação na fabricação de fertilizantes (EL-SHALL et al., 2004; PENG e GU, 2005).

Tabela 3. Especificações para o concentrado de rocha fosfática. Fonte: The Industrial Minerals HandyBook (Harben, 2002).

Itens	Valores	Considerações
$P_2O_5$	Até 42%.	
CaO : $P_2O_5$	1,32 – 1,61.	Deve ser o mais baixo possível para diminuir o consumo de $H_2SO_4$ .
Al e Fe	$Fe_2O_3$ ou $Al_2O_3 < 3-4\%$ . $P_2O_5/Fe_2O_3 \approx 20$ . Desejável: 0,1-2% $Fe_2O_3$ ou 0,2-3% $Al_2O_3$ com 60-90% passando para o ácido.	Formam fosfatos complexos; influenciam a viscosidade do ácido; originam resíduos de pós-precipitação.
Mg	0,5-1,5% na apatita. Desejável $P_2O_5/MgO \approx 78\%$ com 0,2-0,6% MgO.	Forma fosfatos coloidais complexos com Al e F que entopem os filtros.
F	F: 2,4%. $P_2O_5/F$ : 6-11 nas apatitas; Si/F pode ser maior.	Corrosivo.
$SiO_2$	1-10%, 5-40% passando para o ácido.	Em quantidades elevadas causa abrasão. Forma complexos com Al, Na, Mg e Fe.
Sr	0-3% SrO.	Inibe a recristalização de gesso hemihidratado.

Cl	0-0,055% passa totalmente para o ácido.	Acima de 0,03% provoca forte corrosão.
Carbonato	0,7-8%.	Aumenta o consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
Matéria Orgânica	0,1-1,5%. 15-70% passa para o ácido.	Dificulta a filtração. Estabiliza a espuma durante o ataque ácido.
Elementos menores	Mn, Fe, Zn, Ti e Cu.	Podem contribuir a pós-precipitação de fosfatos insolúveis.
Elementos Tóxicos	Cd, Hg, Cr, As, Pb, Se, U-Th, V.	Podem ser micronutrientes potenciais.
U	35-400 ppm U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> . 75-80% passando para o ácido.	Recuperável podendo constituir um subproduto.

### 3.5 FLOTAÇÃO

A grande maioria, dos minerais são principalmente hidrofílicos, existindo poucos minerais hidrofóbicos de ocorrência natural. Por exemplo, no caso da flotação de minérios fosfáticos, a apatita, fluorita e magnesita são hidrofílicos por natureza (SIS e CHANDER, 2003). Para corrigir esta situação é que os reagentes (coletores) são usados, conseguindo transformar a superfície de um mineral hidrofílico em hidrofóbico e permitindo sua flotação (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010). Na Tabela 4 é apresentado os sistemas de reagentes utilizados nas principais unidades de concentração de fosfato brasileiros, considerando origem sedimentar e ígnea (GUIMARÃES et al, 2005).

Normalmente na flotação de fosfatos são utilizados estágios *rougher*, *scavenger* e *cleaner*. No entanto, Perez et al. (2007) destacam a importância da mineração de deslamagem para os minérios de fosfato brasileiros, por meio do uso de hidrociclones, já que a presença de lamas (< 10 µm) aumenta o consumo de reagentes devido à grande área superficial que proporciona, bem como por interferir no processo de

formação de espuma. Esses problemas levarão a dificuldades na obtenção de uma melhor recuperação no processo de flotação (RALSTON e DUKHEN, 1999), além das semelhanças superficiais dos minerais levemente solúveis apatita/calcita, a complexidade mineralógica, baixos teores de apatita e altos teores de carbonatos.

Por esta razão, o complexo sistema de flotação de fosfato requer controle das variáveis operacionais e uma escolha específica dos reagentes utilizados para obter o melhor desempenho. Em alguns casos onde os ácidos graxos não são possíveis por não atenderem a esses critérios, alguns coletores sintéticos têm sido utilizados, compostos por misturas e combinações de compostos químicos com grupos funcionais éster e amida, que podem funcionar melhor com certos minérios (SIS e CHANDER, 2003; GUIMARÃES, LIMA e OLIVEIRA, 2004; ALBINO, et al., 2015).

Tabela 4. Sistemas de reagentes utilizados nas unidades industriais de concentração de fosfatos brasileiros. Fonte: Guimaraes et al., 2005.

<b>Empresa/Cidade</b>	<b>Agente Coletos/Nome comercial</b>	<b>Agente depressor</b>
Bunge (Araxá-MG)	Ácido graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Bunge (Cajati-SP)	Sarcosinato (Berol)	Amido de milho
Fosfertil (Tapira-MG)	Óleo de soja hidrogenado (Hidrocol) e sulfossucinato (Eumulgin MC-711)	Amido de milho
Fosfertil (Catalão-GO)	Óleo de soja hidrogenado (Hidrocol)	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Copebrás (Catalão-GO)	Ácido graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado

Galvani (Lagamar-MG)	Ácido graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Galvani (Irecê-BA)	Ácido graxo	Amido de milho

### 3.5.1 COLETOR

Neste trabalho foram utilizados os coletores LIOFLOT® 502-A e LIOFLOT® 567 da indústria química Miracema-Nuodex, ambos foram saponificados com NaOH 50% e de acordo com as especificações do seu fabricante, correspondem a uma composição sinérgica de ácidos graxos parcialmente hidrogenados, ésteres e triglicerídeos de origem vegetal.

#### ➤ ÁCIDO GRAXO

Os sistemas brasileiros de flotação de minérios fosfáticos, sejam de origem ígnea ou sedimentar, utilizam principalmente coletores de ácidos graxos (óleos de soja e de arroz) de cadeia hidrocarbônica longa ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) e seus sais alcalinos (sabões carboxilatos resultantes da hidrólise alcalina ou saponificação com hidróxido de sódio), especificamente ácido oléico e oleato de sódio para flotação direta e aminas para flotação reversa (GUIMARÃES et al, 2005). Coletores sintéticos também são amplamente usados, como por exemplo o sarcosinato, sulfossuccinato e sulfossuccinamato, utilizados puros ou em misturas com diferentes proporções.

Quimicamente, os ácidos graxos são misturas de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa contendo de 6 a 18 átomos de carbono e com propensão a hidrólise ou dissociação de acordo ao valor de pH que são submetidos. A parte



hidrofóbica da estrutura é composta por a cadeia hidrocarbônica e o grupo carboxila é a parte hidrofílica.

Os mecanismos de adsorção dos reagentes sobre as superfícies dos minerais presentes na polpa de um sistema de flotação são governados por várias forças, como as ligações covalentes, ligações de van de Waals, ligações de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, trocas iônicas, interações eletrostáticas, entre outras, as que finalmente determinam, de acordo com sua predominância, conseqüentemente o desempenho do processo de flotação.

Hanna e Somasundaran (1976) listam os seguintes fatores como responsáveis pela adsorção em superfícies:

- I) carga superficial das partículas, composição química e estrutura cristalina;
- II) dosagem do coletor, grupos funcionais presentes, comprimento da cadeia hidrocarbônica; e
- III) composição química da fase aquosa, pH, temperatura e presença de espécies dissolvidas.

Outros pesquisadores estudaram os mecanismos que determinam a adsorção de ácidos graxos e seus sabões alcalinos em superfícies de minerais levemente solúveis. A adsorção química (quimiossorção) de oleato em sítios de cálcio na superfície dos minerais apatita, barita, calcita, dolomita, fluorita e scheelita tem sido amplamente proposta. Essa ideia seria explicada por um processo de troca iônica, no qual os ânions oleato substituem uma quantidade equivalente de ânions na rede cristalina dos minerais, como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{F}^{2-}$ , produzindo uma camada superficial de oleato de metal alcalino-terroso (FRENCH, 1954; PECK e WADSWORTH, 1965). No entanto, Maltesh et al. (1996) propõem que o mecanismo de adsorção de oleato na fluorapatita é produzido pela ação de pontes de hidrogênio entre a rede cristalina e o coletor.

Como visto, o pH é um parâmetro importante que governa tanto a composição química da polpa quanto a resposta dos minerais levemente solúveis aos reagentes no sistema de flotação. Mishra (1982) observou que em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a adsorção ocorre por forças eletrostáticas (físicas) e para valores de pH onde o potencial zeta é negativo, o mecanismo é químico. Hanna e Somasundaran (1976) também mostraram que em baixos valores de pH, o mecanismo de adsorção

de ácido oleico na fluorita é produzido por forças físicas, e sob condições alcalinas o mecanismo predominante é meramente químico.

### 3.6 FLOTAÇÃO EM COLUNA

É bem conhecido que a flotação em coluna apresenta melhor desempenho do que as células de flotação convencionais, particularmente para partículas finas (SUÁREZ et al., 2005). A flotação em coluna é uma técnica atraente para minerais complexos que apresentam problemas de seletividade, pois com uma única etapa de limpeza permite aumentar substancialmente o teor do concentrado e obter melhores recuperações (SUAREZ et al., 2005). O princípio dessa técnica é o fluxo em contracorrente entre a polpa que desce do topo (alimentação) e as bolhas que sobem do fundo da coluna (gerador de bolhas).

Essa tecnologia teve papel fundamental na indústria de mineração brasileira, especificamente no processamento de minérios de fosfatos e minérios de ferro (PERES et al., 2007). Em 1985, o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) passou a utilizar essa tecnologia em escala piloto, e foi em 1991 que ela foi instalada em uma etapa *releaner* de um circuito de flotação reversa de minério de ferro na planta da Samarco Mineração em Mariana-MG.. No caso do mineral fosfatado, as primeiras colunas de nível industrial foram instaladas em 1993 na empresa de fertilizantes Bunge, em Araxá-MG. Foram 6 colunas de seção transversal retangular (3,0x4,5 e 14,5m de altura) para flotação de apatita grossa, apatita natural fina e finos gerados por cominuição (GUIMARÃES e PERES, 1999; TAKATA, 2006). Desde então, o seu uso e aplicações a nível industrial têm aumentado, devido às suas vantagens, e até substituindo parte dos circuitos convencionais em alguns casos.

Além da geometria da coluna, há duas características que a diferenciam dos demais equipamentos utilizados na flotação: o sistema de geração de bolhas e a utilização de água de lavagem. No entanto, os mesmos princípios de físico-química de superfície que se aplicam à flotação em célula mecânica convencional são válidos para a flotação em coluna. Em uma célula de flotação convencional, utiliza-se agitação mecânica (custo extra de energia) além disso, grande parte das bolhas se

movem na mesma direção e velocidade das partículas, por isso não colidem tão facilmente como em fluxos em contracorrente nas colunas de flotação (FINCH e DOBBY, 1990; CRUZ, 1997). A colisão das partículas e bolhas é um fator importante que determina a cinética do processo de flotação e o consumo de energia do mesmo. As forças inerciais que destroem o arranjo partícula-bolha são desprezíveis na coluna, pois não há dispositivos de agitação e fluxos turbulentos de polpa. A eficiência de qualquer equipamento de flotação depende da dispersão do ar (KREMENA e METODI, 2002). O método de geração de bolhas é uma das principais diferenças da coluna com outros equipamentos de flotação, que é mais eficiente e de manutenção mais fácil e econômica.

Cruz (1999) e Pitta (2002) destacam algumas das vantagens que as colunas apresentam sobre outros equipamentos de flotação:

- I) operação rentável,
- II) menor custo de instalação, operação e manutenção
- III) menos consumo de eletricidade
- IV) ocupa menos espaço

Embora diferentes designs de colunas tenham sido desenvolvidos ao longo do tempo, como a Leeds column em 1976; Coluna Empacotada, Flotaire Column, Hydrochem column e Jameson column em 1988; Coluna Microcell em 1989, a geometria e as características básicas dos equipamentos correspondem à coluna canadense original (FINCH e DOBBY, 1990; AQUINO et al., 2018). A Figura 11 mostra o esquema básico da coluna canadense.

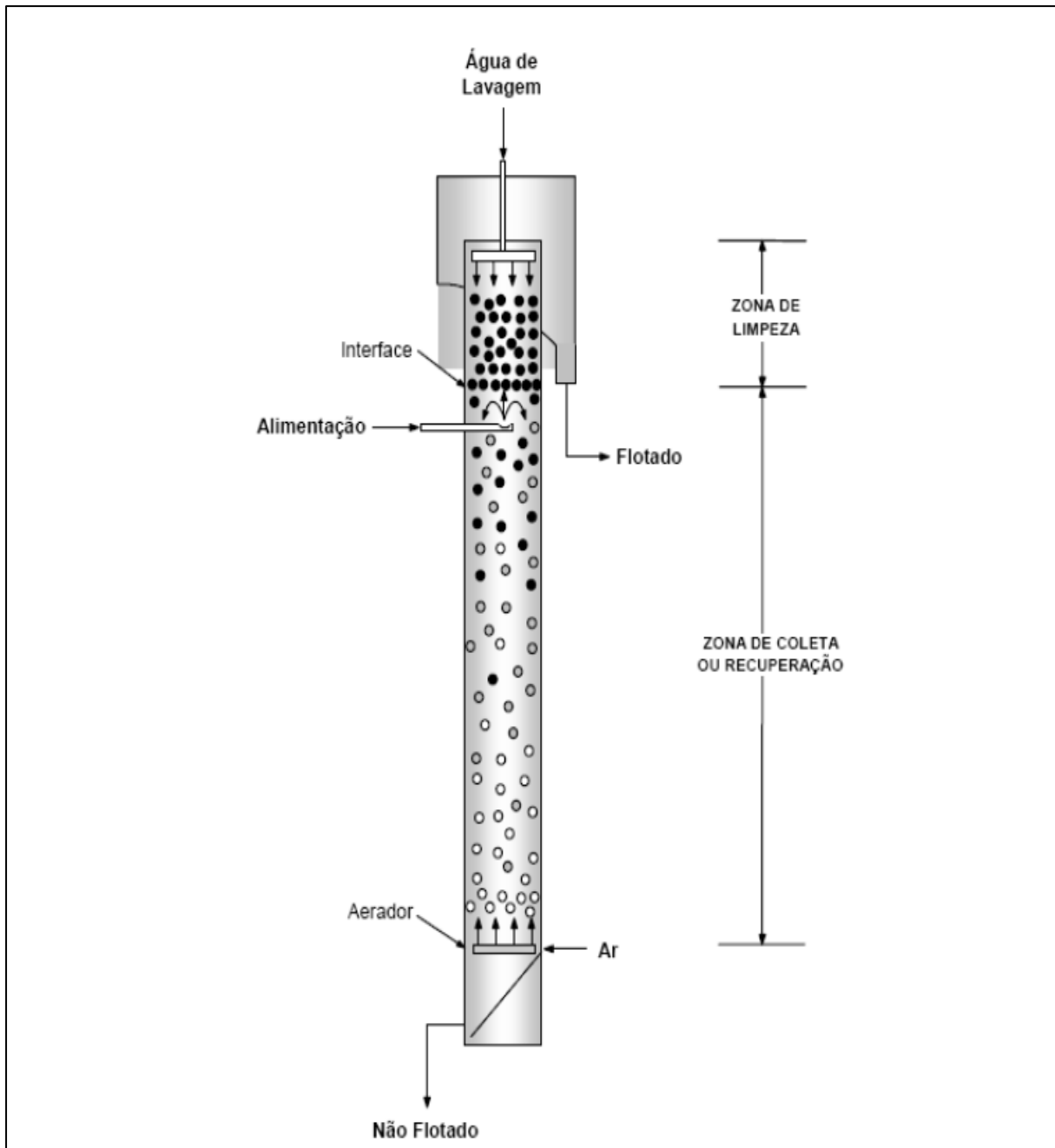


Figura 11. Esquema básico da coluna de flotação canadense. Fonte: Aquino et al. (2018).

Sobre a geometria, as colunas mais utilizadas atualmente possuem seções circulares, mas existem projetos com seções retangulares ou quadradas. O diâmetro efetivo da seção transversal de colunas industriais varia de 1,0 a 6,1 metros. A altura total pode variar de acordo com a necessidade de cada processo, porém os valores comuns variam de 10 a 14 metros (YIANATOS, 2002). O volume da coluna de flotação é determinado pelo tempo de retenção necessário e pelo fluxo de alimentação

volumétrica, motivo pelo qual podem ser encontradas variedades de relações altura-diâmetro. No entanto, enquanto certas proporções podem atingir o mesmo tempo de retenção, diferentes parâmetros geométricos podem alcançar resultados diferentes, fazendo com que o tempo de retenção não seja o único fator que define o tamanho da coluna (YIANATOS et al., 1988; FINCH y DOBBY, 1990; CRUZ, 1997; KREMENA e METODI, 2002). Sobre a operação e funcionamento, a interface espuma-polpa divide a coluna em duas zonas: a zona de coleta ou recuperação e a zona de espuma ou limpeza.

### 3.6.1 ZONA DE COLETA OU RECUPERAÇÃO

Esta zona compreende entre a interface polpa-espuma e os difusores ou “spargers” de bolhas localizados na base da coluna. Nesta zona, ocorre o contato partícula-bolha e o material flotável da alimentação é coletado, formando agregados partícula-bolha. O material devolvido após ser rejeitado na zona de espuma (*dropback*) pode ser coletado novamente pelas bolhas ascendentes.

As partículas provenientes da alimentação (realizada a aproximadamente 2/3 da altura da coluna, desde sua base) se encontram em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar produzidas pelo difusor localizado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e se aderem às bolhas ascendentes, que as transportam até a zona de limpeza, que é formada por uma camada de espuma de aproximadamente 1,0 metro de altura, e as partículas hidrofílicas são removidas no fundo da coluna (ITYOKUMBUL et al., 1995; YIANATOS, 2002; YIANATOS et al., 2005).

### 3.6.2 ZONA DE LIMPEZA

Esta zona se estende desde a interface polpa-espuma até o transbordo da coluna. Aqui as bolhas carregadas com mineral hidrofóbico permanecem enquanto ocorre a limpeza da ganga arrastada favorecida pela água de lavagem (AQUINO et al., 2005). A estabilidade da espuma é mantida pela água de lavagem, que flui através das partículas que separam as bolhas, inibindo sua coalescência.

Para quantificar e caracterizar as variáveis operacionais da coluna, foram introduzidos alguns termos e definições que serão descritos a seguir.

- **Velocidade superficial (cm/s):** é a relação entre a vazão volumétrica de determinada fase e a área da seção transversal da coluna, isto é,  $(\text{cm}^3/\text{s})/\text{cm}^2$  ou cm/s. Esta unidade permite a comparação das variáveis operacionais entre colunas de dimensões diferentes.
- **Capacidade de carregamento ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ):** é a vazão mássica máxima de sólidos que pode ser descarregada por área de transbordo da coluna. A capacidade de carregamento pode ser determinada experimentalmente mantendo-se as condições operacionais da coluna constantes e variando a sua taxa de alimentação de sólidos até atingir um valor máximo de material flotado.
- **Capacidade de transporte ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ ):** é a vazão mássica de sólidos descarregada por área de transbordo da coluna em uma dada condição operacional descrito na Equação 4. Nas colunas industriais de grande porte a capacidade de transporte deve ser no máximo igual a um terço da capacidade de carregamento.

$$H_C = \frac{Q_f}{A_s} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

$Q_f$  : vazão mássica do flotado ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )

$A_s$  : área da seção transversal ( $\text{cm}^2$ )

- **Hold up de ar (geralmente em %):** quando o ar é introduzido (através das bolhas) em uma coluna de líquido (ou polpa) ele sofre deslocamento e essa fração deslocada é chamada de gás *hold up* ( $\epsilon_g$ ) e corresponde à fração volumétrica ocupada pelo gás em qualquer ponto da coluna (CRUZ, 1997; KREMENA e METTODI, 2002). Este parâmetro é normalmente determinado na seção de recuperação da coluna e depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade de polpa, do carregamento das bolhas e da velocidade descendente de polpa. Por meio da sua medida e com auxílio de modelos matemáticos, é possível estimar o diâmetro de bolha. O *hold up* do ar pode ser medido utilizando

manômetros de água, transdutores ou transmissores de pressão. A medida do *hold up* com transmissores de pressão, pode ser calculada pela Equação 5. Um valor típico do *hold up* de ar é 0,15 (ou 15%), mas pode variar entre 0,05 e 0,25 (5% a 25%) (FINCH e DOBBY, 1990).

$$\epsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{sl} \cdot g \cdot L} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

$\Delta P$  : diferença de pressão (kPa)

$\rho_{sl}$  : densidade da polpa ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$g$  : aceleração da gravidade ( $\text{m}/\text{s}^2$ )

$L$  : distância entre as medidas de pressão (m)

- **Bias:** é a fração residual da água de lavagem adicionada no topo da coluna que flui através da seção de limpeza. Operacionalmente é quantificada pela diferença entre as vazões volumétricas de polpa (ou de água) da fração não flotada e da alimentação. Convencionalmente o *bias* é chamado positivo ou negativo quando a vazão volumétrica da polpa na fração não flotada é, respectivamente, maior ou menor do que a vazão volumétrica de polpa da alimentação. Para uma limpeza eficiente, o *bias* deve ser maior que zero na direção descendente (ou viés positivo) para garantir que partículas indesejáveis na espuma sejam direcionadas para a polpa.
  
- **Vazão de ar:** é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do mineral flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna. A **velocidade superficial do ar ( $J_g$ )** é definida pela relação entre a vazão de ar ( $Q_g$ ) na CNTP e a área da seção transversal da coluna ( $A_c$ ). Para condições típicas de

operação a velocidade superficial do ar situa-se entre 1 e 3 cm/s e pode ser calculada pela Equação 6.

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

$Q_g$  : vazão de ar (cm<sup>3</sup>/s)

$A_c$ : área da seção transversal da coluna (cm<sup>2</sup>)

A velocidade superficial máxima de ar utilizada em uma coluna está limitada por vários fatores como exposto a seguir.

- I) **Perda de bias positivo:** um acréscimo de  $J_g$  acarreta um aumento do arraste de líquido da seção de concentração para a seção de limpeza elevando o valor do *hold up* do líquido na espuma e reduzindo a concentração de sólidos do material flotado. Como consequência há uma redução na vazão volumétrica da polpa da fração não flotada podendo torná-la menor que a da alimentação e acarretando a perda do Bias positivo.
- II) **Perda do regime de fluxo:** o aumento de  $J_g$  pode acarretar a mudança do regime de fluxo da coluna de pistão (*plug flow*) para mistura perfeita. Esta alteração do regime de fluxo é ocasionada pelo aumento do tamanho das bolhas em função do aumento da vazão de ar.
- III) **Perda da interface:** ao aumentar a velocidade superficial do ar ( $J_g$ ), o *hold up* do ar aumenta na polpa e diminui na camada de espuma até atingir valores iguais de *hold up* nas duas seções. Quando isto ocorre verifica-se a presença de espuma em toda coluna e perda da interface.
- IV) **Insuficiência do aerador:** o projeto do sistema de aeração permite operá-lo em uma determinada faixa de vazão de ar. Em função disto, não é possível trabalhar com valores de velocidades superficiais de ar ( $J_g$ ) superiores aos especificados no projeto.



**V) Aumento do tamanho de bolhas:** o aumento da velocidade superficial de ar ( $J_g$ ) acarreta um acréscimo no diâmetro das bolhas geradas, reduzindo a eficiência de coleta das partículas, principalmente, de granulometria mais fina.

➤ **Vazão de água de lavagem:** uma das grandes vantagens da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma, a qual possui três funções básicas: substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas; aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma; reduzir a coalescência das bolhas com a formação de um *packed bubble bed*. Com a adição de água de lavagem, a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo sem perda de recuperação. A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada à sua distribuição que deve abranger toda a área da seção transversal da camada de espuma, de forma a evitar o arraste dos minerais hidrofílicos da alimentação para a fração flotada. Além disso, a água de lavagem não deve ser adicionada com pressão elevada para evitar o *drop back* dos minerais flotados.

A velocidade superficial mínima de água de lavagem,  $J_W$ , será aquela necessária para a formação de uma camada de espuma, prover o fluxo adequado do bias e fornecer a velocidade superficial do sólido no flotado ( $J_c$ ) realizando seu transporte para o transbordo. Para a escolha do valor adequado de  $J_W$  devem ser levadas em consideração que a ação da água de lavagem é mais eficiente para velocidades superficiais de ar ( $J_g$ ) mais baixas. Assim, para valores de  $J_g > 2,0$  cm/s, deve-se aumentar  $J_W$  para fornecer uma velocidade superficial de bias ( $J_B$ ), que minimize o arraste de água da alimentação para a espuma.

➤ **Tempo de residência:** o tempo de residência é um dos fatores que afetam tanto o teor como a recuperação do material flotado, atuando mais significativamente na recuperação do material flotado. Variações no tempo de residência podem ser normalmente efetuadas por meio de alterações na taxa e na concentração de sólidos da alimentação, na vazão de água de lavagem e na altura da zona de recuperação da coluna. A seção de recuperação da coluna deve ter uma altura

suficiente para permitir que as partículas hidrofóbicas “sedimentando” sejam coletadas pelas bolhas ascendentes de ar. O tempo de residência médio da fase líquida na coluna pode ser estimado pela relação entre o volume efetivo da seção de recuperação e a taxa volumétrica da fração não flotada (Eq. 7).

$$T_l = \frac{A_c \cdot H_c \cdot (1 - \epsilon_g)}{Q_t} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

$T_l$  = tempo de residência da fase líquida (s)

$A_c$  = área da seção transversal da coluna (cm<sup>2</sup>)

$H_c$  = altura da seção de recuperação da coluna (cm)

$\epsilon_g$  = *hold up* do ar

$Q_t$  = vazão volumétrica de polpa da fração não flotada (cm<sup>3</sup>/s)

### ➤ **Altura da camada de espuma**

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. As colunas de flotação geralmente trabalham com camadas de espuma que variam de 0,5 a 1,5 m. Em escala piloto, estes valores situam-se entre 0,4 e 1,0 m. Não existe uma regra geral para determinação da altura da camada de espuma. Se o arraste hidráulico constitui o problema básico do processo, uma camada relativamente baixa pode ser suficiente, uma vez que o arraste das partículas é eliminado próximo à interface, quando operando com velocidade superficial de ar moderada ( $J_g < 1,5$  cm/s). Por outro lado, se o objetivo é obter seletividade entre as espécies hidrofóbicas ou se a taxa de ar é elevada, recomenda-se trabalhar com camadas de espuma maiores.

## 4. MATERIAIS E METODOS

Nesta seção se apresentam os materiais e a metodologia aplicada nos experimentos realizados.

Para a realização dos testes de flotação, foi desenvolvida uma mini coluna com configuração em batelada (Figura 14).

Os parâmetros operacionais mantidos constantes para todos os testes foram a vazão de ar injetado,  $J_g = 0,5$  cm/s (180 ml/min), vazão de alimentação (recirculação) de polpa,  $J_{sl} = 0,53$  cm/s (193 ml/min), a porcentagem de sólidos na polpa (10% em massa) e a altura da camada de espuma (5 cm). Por outro lado, os parâmetros operacionais avaliados foram pH, dosagem e tipo de coletor. O controle e ajuste dos valores de pH (8, 9 e 10) da polpa foi feito mediante adição de HCl e/ou NaOH conforme apropriado em cada caso.

Foram utilizados dois coletores, LIOFLOT® 502-A e LIOFLOT® 567, ambos da indústria química Miracema-Nuodex. Os coletores foram previamente saponificados com NaOH 50%, conforme procedimento sugerido pela empresa.

Considerando os parâmetros operacionais variáveis, as combinações dos testes foram estabelecidas da seguinte forma: para cada valor de pH foram testadas dosagens de 200, 300 e 400 g/t de coletor. Esta rotina (Figura 12) foi repetida para cada coletor separadamente.

### 4.1. AMOSTRA DE MINÉRIO

O minério fosfático utilizado provém do depósito fósforo-uranífero da fazenda Itataia no município de Santa Quitéria-CE. Foi disponibilizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) com tamanho de 96,16% < 100# (150  $\mu$ m) e foi utilizado nos ensaios de flotação sem deslamagem. Foram utilizados 100g de minério para cada ensaio, em polpa com 10% de sólidos em massa.

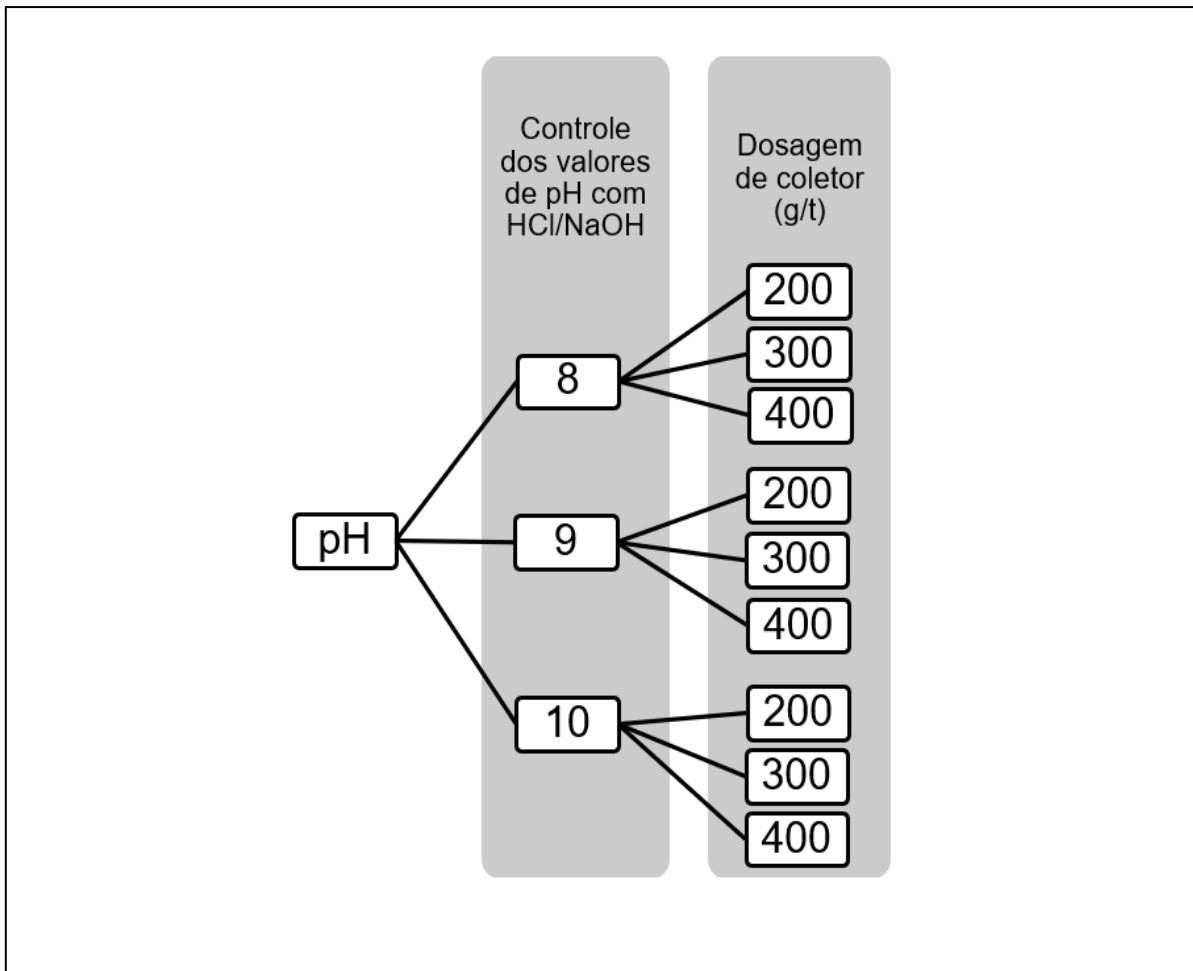


Figura 12. Diagrama contendo o esquema experimental desenvolvido neste trabalho.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização física foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS), a caracterização mineralógica foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ) e a caracterização química foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A distribuição granulométrica das partículas que compõem a amostra de alimentação foi determinada por meio de peneiramento a úmido no LTM, com peneiras padronizadas de 8" x 2" da marca *Bertel*. A série *Tyler* de peneiras utilizada foi: 65# (212  $\mu\text{m}$ ), 100# (150  $\mu\text{m}$ ), 150# (106  $\mu\text{m}$ ), 200# (75  $\mu\text{m}$ ), 270# (53  $\mu\text{m}$ ) e 400# (38  $\mu\text{m}$ ). O peneiramento foi realizado em equipamento de agitação mecânica marca *ProduTest* (Figura 13). As massas obtidas em cada fração foram secas em estufa a 100°C, pesadas e quarteadas, gerando-se também alíquotas para a análise química e mineralógica.

Também foram realizadas no LTM, medição de umidade da amostra (secagem em estufa), e o método do picnômetro para determinar a massa específica da amostra.



Figura 13. Agitador mecânico utilizado para realização das análises granulométricas por peneiramento.

#### 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica foi realizada pelo método de difração de raios X - quantitativo *Rietveld*. Verificou-se que o mineral fosfato corresponde a uma fluorapatita e a ganga é composta principalmente por micas e carbonatos (ankerita e calcita magnesiana).

#### 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A técnica utilizada para a análise química, tanto da amostra de alimentação quanto dos produtos dos ensaios de flotação, assim como para caracterização granulométrica, foi a fluorescência de raios X (FRX). Os compostos analisados foram:  $P_2O_5$ , CaO,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e MgO. Os resultados obtidos pelo LCT foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (para rochas fosfáticas), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca *Malvern Panalytical*, modelo *Zetium*. A perda ao fogo (%PF) foi realizada a 1020°C por 2 horas.

### 4.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO

Os estudos de flotação foram realizados em uma mini coluna desenvolvida com configuração em batelada (Figura 14). Este sistema apresenta as seguintes vantagens para o desenvolvimento do trabalho:

- pequenas quantidades de amostra são necessárias para os ensaios;
- ensaios rápidos e de fácil operação;
- não é necessário amostragem dos produtos, visto que se coleta toda a amostra;
- permite avaliar parâmetros operacionais típicos em colunas de flotação.

A mini coluna possuía 27 mm de diâmetro interno e 1,8 m de altura (desde borbulhador até o transbordo), o que corresponde a um volume aproximado de 1000 ml. As bolhas foram geradas por um tubo poroso, fabricado em aço inox sinterizado, com dimensões de 15x30 mm (diâmetro x altura).

O sistema também possuía um tanque de condicionamento de polpa, onde a polpa foi previamente condicionada por 5 minutos com o coletor, bem como realizado o ajuste do pH. Os coletores LIOFLOT® 502-A e LIOFLOT® 567 foram saponificados com NaOH 50% em água aquecida a 60°C (o procedimento de saponificação encontra-se detalhado em apêndice E).

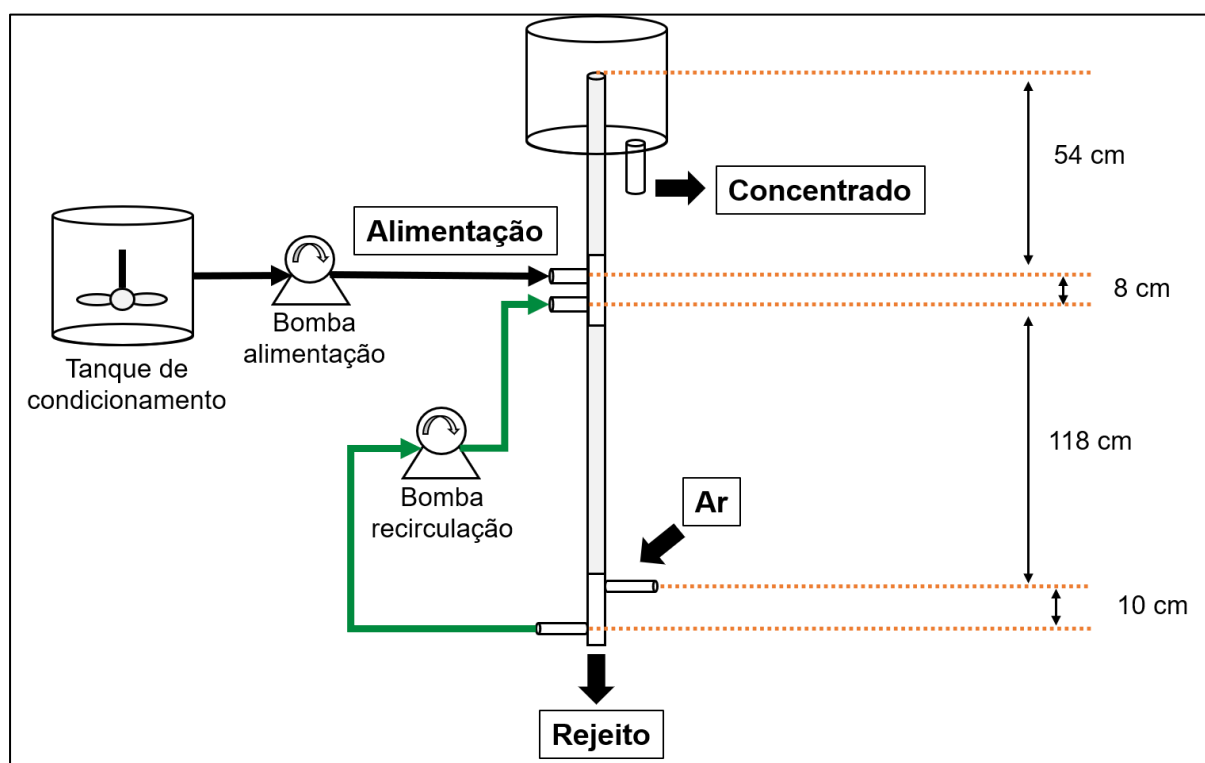


Figura 14. Esquema da mini coluna de flotação desenvolvida para este trabalho.

Antes da polpa ser condicionada para alimentar a coluna, é alimentado à coluna um pequeno volume de água com pH ajustado ao respectivo teste, para permitir o acionamento da bomba de recirculação, que se encarregará de recircular a polpa através da coluna durante a flotação.

A porcentagem de sólidos da polpa no condicionamento foi de 50% em massa. Depois de ser alimentada com a polpa, mais água condicionada no pH desejado foi

adicionada para diluir a polpa a 10% de sólidos, e preencher a coluna. Com a coluna preenchida e a polpa em recirculação, o ar foi injetado através do borbulhador instalado na base da coluna para geração das bolhas de ar.

A altura da camada de espuma foi mantida constante em todos os testes (Figura 15), no valor de 5 cm, o qual foi controlado pela adição de água condicionada pelo topo da espuma, quando necessário.

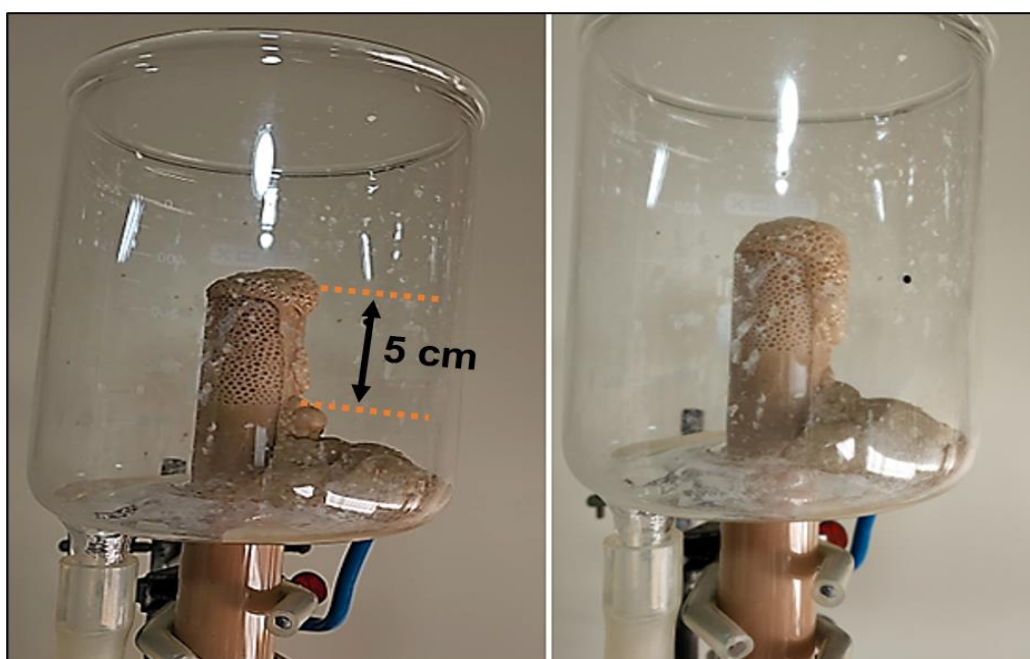


Figura 15. Coleta do material flotado. Altura da camada de espuma controlada em um valor constante de 5 cm.

A pressão de ar foi mantida constante em 1,96 bar (1,93 atm), valor medido em manômetro de pressão digital, e a vazão de ar mantida em 180 mL/min, por controle de fluxômetro previamente calibrado. Esse valor de fluxo de ar foi selecionado para obter uma velocidade superficial do ar  $J_g = 0,5$  cm/s, de acordo com as dimensões desta coluna. A Figura 16 apresenta a montagem do sistema de flotação utilizado nos testes.

A flotação foi realizada durante 7 min para cada teste, e os produtos (concentrado e rejeito) foram coletados separadamente em baldes, depois filtrados a vácuo em papel



filtro, secos em estufa a 100°C, pesados, moídos até 100% < 325# (45 µm), quarteados e encaminhados ao LCT para análise química por FRX.



Figura 16. Montagem experimental do sistema de flotação. Na foto esquerda o sistema de flotação em coluna, e na foto direita painel com manômetro (1) e fluxômetro de ar (2), tanque de condicionamento com motor de agitação (3), bomba de alimentação (4) e medidor de pH (5).

As variáveis de processo avaliadas nos testes de flotação do minério de fosfato-urânio de Santa Quitéria foram:

- efeito da dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A, considerando dosagens de 200, 300 e 400 g/t.
- efeito da dosagem do coletor e LIOFLOT® 567, considerando dosagens de 200, 300 e 400 g/t.
- efeito do pH na flotação.
- eficiência da flotação, mediante o cálculo de indicadores como recuperação mássica, recuperação metalúrgica (ou perda de  $P_2O_5$ ) e RCP.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de flotação em mini coluna conduzidos com a amostra de minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria-CE.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ALIMENTAÇÃO

A amostra de alimentação foi caracterizada tanto pela composição química (FRX), mineralógica, quanto pelos parâmetros físicos (densidade e granulometria). A densidade obtida pelo método do picnômetro foi de 2,83 t/m<sup>3</sup> e a umidade base seca de 0,8%.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos principais óxidos contidos no minério. Os três maiores óxidos que compõem a amostra de alimentação são CaO com 49,8%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 20,3% e SiO<sub>2</sub> com 6,47%. Estes óxidos constituem quase 77% da amostra e a relação CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (RCP) foi de 2,45.

Tabela 5. Composição química da amostra de alimentação.

Teor (%)						RCP CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
20,3	49,8	6,47	0,92	1,85	0,26	2,45

A Tabela 6 mostra os teores desses óxidos por fração granulométrica (análise granulo-química). Pode-se observar que o teor do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em geral diminui na direção das frações mais finas, passando de 22,5% em 212 µm, para 17,9% para valores menores que 38 µm, fração esta que representa 49,4% da massa da amostra de minério. No caso do teor de CaO e, conseqüentemente, o valor da RCP, aumentam progressivamente nas frações mais finas, isso deve-se à maior quantidade de calcita

nessas frações, enquanto que a tendência para a maioria dos demais óxidos é a diminuição de teor.

Tabela 6. Análise química por faixa granulométrica e teores dos óxidos presentes na amostra de alimentação.

Tyler Mesh (#)	Tamanho (µm)	Distrib. (%)	Retido acumulado (%)	Passante acumulado (%)	Teor (%)						RCP
					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
+65	212	0,89	0,9	99,1	22,5	40,9	13,1	2,23	2,49	0,51	1,82
-65+100	150	4,53	5,4	94,6	24,1	45,0	11,3	1,19	1,91	0,23	1,87
-100+150	106	13,21	18,6	81,4	23,9	47,6	8,74	0,74	1,81	0,17	1,99
-150+200	75	11,67	30,3	69,7	22,6	48,7	7,37	0,59	1,80	0,13	2,15
-200+270	53	7,19	37,5	62,5	21,7	49,5	6,26	0,49	1,69	0,14	2,28
-270+400	38	12,29	49,8	50,2	20,9	49,8	5,75	0,44	1,54	0,13	2,38
-400	-38	50,22	100	0	17,9	49,9	4,65	0,86	1,82	0,20	2,79
<b>Alimentação calculada</b>					<b>20,2</b>	<b>49,11</b>	<b>6,13</b>	<b>0,76</b>	<b>1,78</b>	<b>0,18</b>	<b>2,18</b>

A Figura 17 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica da amostra de minério (alimentação).

É importante destacar que Soares (2019) realizou estudos de flotação com este mesmo minério, e concluiu, através de análises de caracterização mineralógica (Difração de raios X, XRD; Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV; e *Mineral Liberation Analyzer*, MLA) que o processo de liberação de apatita deste minério ocorre em granulometrias grossas (< 1,0 mm), então a moagem convencional (em moinhos de como barras e bolas) é suficiente para atingir o grau de liberação da apatita. O mesmo foi encontrado para a calcita, que se mostrou livre de associações de outros minerais em toda a faixa granulométrica e, portanto, do ponto de vista da liberação, não haverá problema para sua concentração por flotação.

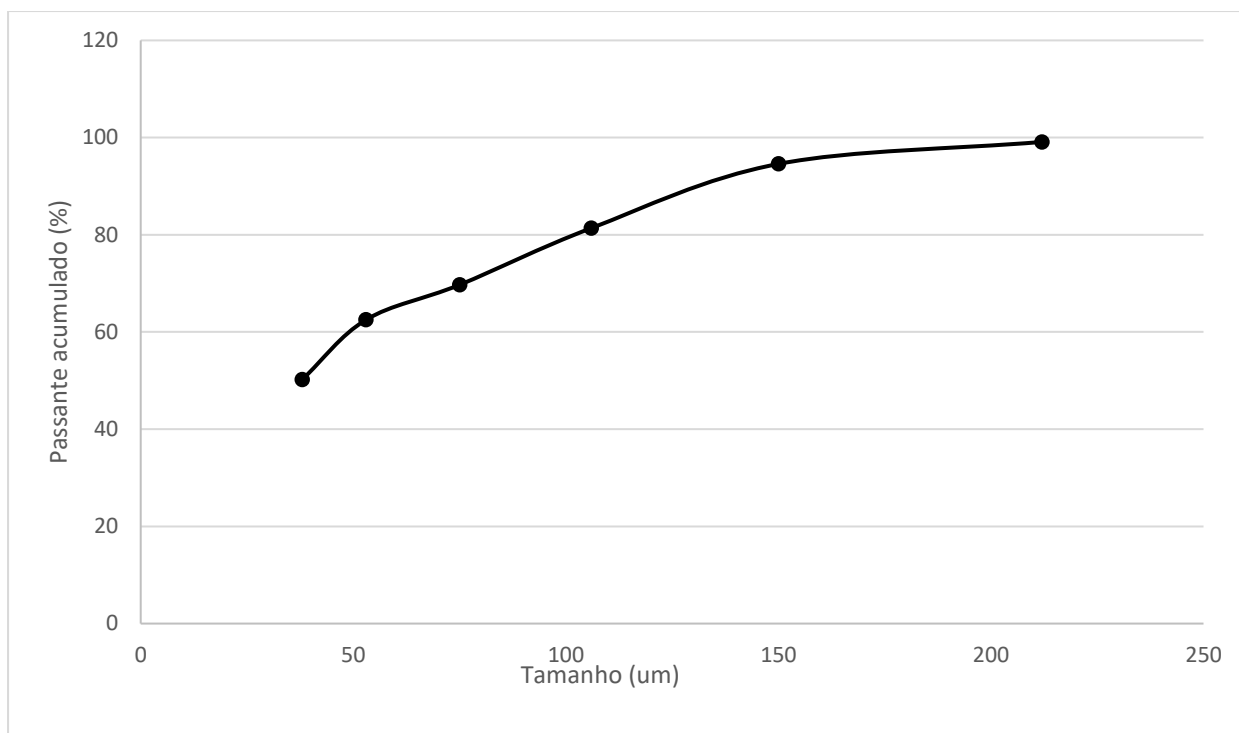


Figura 17. Distribuição granulométrica (passante acumulado) da amostra de minério (alimentação).

A análise granulométrica da amostra de alimentação, mostrou que aproximadamente 96% do material é menor que 150  $\mu\text{m}$  e a fração fina ( $-38 \mu\text{m}$ ) representa cerca de 46% da massa total.

A Tabela 7 apresenta a análise mineralógica da amostra de alimentação por faixa granulométrica realizada por DRX e quantificação pelo método de Rietveld. Os três minerais mais abundantes na amostra foram Fluorapatita, Calcita magnesiana e Quartzo.

Tabela 7. Análise mineralógica por faixa granulométrica dos minerais presentes na amostra de alimentação.

Tyler Mesh (#)	+65	-65+100	-100+150	-150+200	-200+270	-270+400	-400
Fase mineral	Teor (%)						
Fluorapatita	54,7	62,0	59,0	57,2	53,2	51,4	47,0
Quartzo	17,8	12,9	9,2	6,7	7,5	5,6	2,6
Calcita magnesiana	18,0	21,1	28,2	32,4	36,3	40,0	46,0

Ankerita	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,6
Flogopita (mica)	4,3	0,4	0,5	0,4	0,2	0,2	0,0
Goethita	0,3	0,6	0,6	0,7	0,4	0,5	0,9
Caulinita	1,0	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,6
Montmorillonita	0,0	0,5	0,2	0,6	0,6	0,7	1,5
Zircão	0,9	0,6	0,4	0,4	0,1	0,1	0,3
Celadonita	2,2	0,9	0,7	0,5	0,7	0,4	0,5

Na Tabela 8 apresenta a alimentação calculada para os principais minerais na amostra de alimentação, utilizando os valores da Tabela 7 e os dados da distribuição granulométrica. A fluorapatita (51,5%), os carbonatos (40%) e o quartzo (5,3%) compõem 96,8% da massa da amostra de alimentação.

Tabela 8. Alimentação calculada dos principais minerais na amostra de alimentação.

Alimentação calculada (%)	
Fluorapatita	51,5
Quartzo	5,3
Carbonatos	40,0

## 5.2 FLOTAÇÃO DE CALCITA EM COLUNA

### 5.2.1 EFEITO DA DOSAGEM DO COLETOR LIOFLOT® 567 NA FLOTAÇÃO

A figura 18 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 567 saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t e pH=8, sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração flutuada. Neste caso, a recuperação variou entre 10,5% e 31,7%, o que corresponde a perdas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 6,4% até um máximo de 23,3% para dosagem de 300 g/t de coletor.

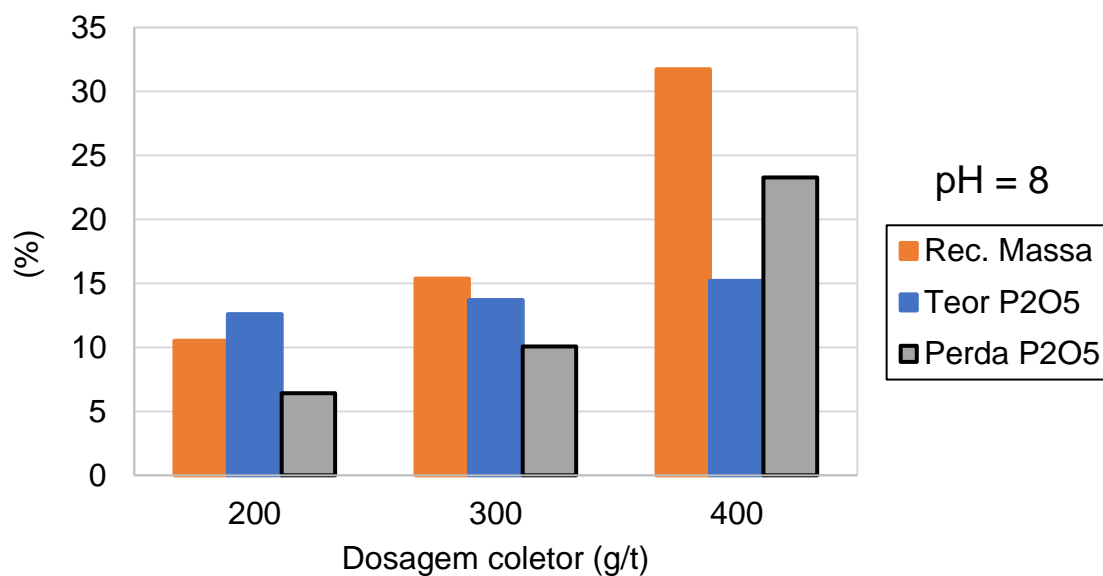


Figura 18. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pH = 8.

A figura 19 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 567 saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t em pH=9, sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração flutuada. Neste caso, a recuperação variou entre 12,7% e 35,9%, o que corresponde a perdas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 7,5% até um máximo de 28,8 % para dosagem de 300 g/t de coletor.

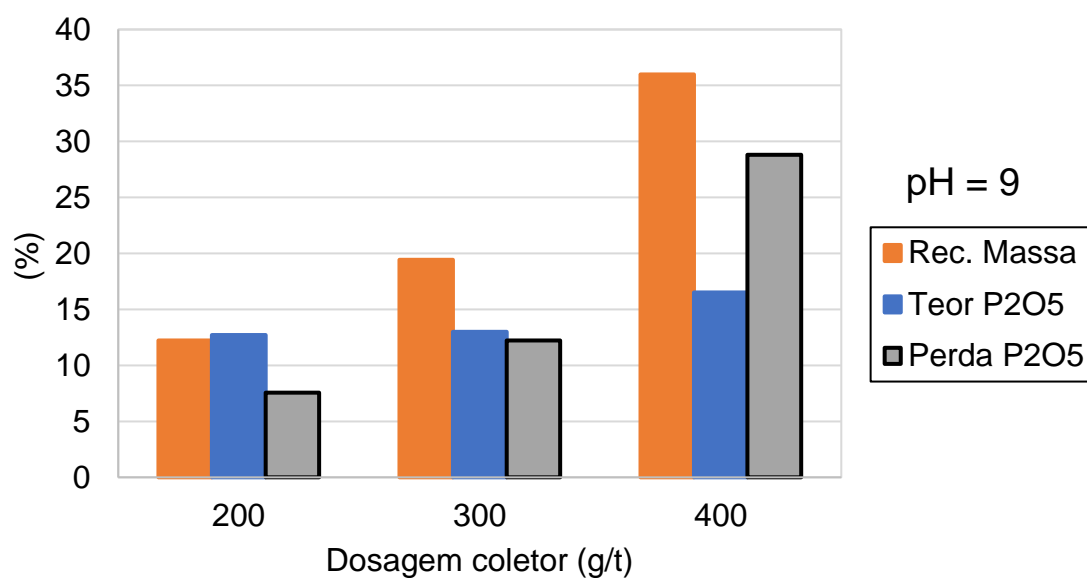


Figura 19. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pH = 9.

A figura 20 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 567 saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t e pH 10, sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração flutuada. Neste caso, a recuperação variou entre 12,1% e 43,5%, o que corresponde a perdas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 7,7% até um máximo de 32,3 % para dosagem de 300 g/t de coletor.

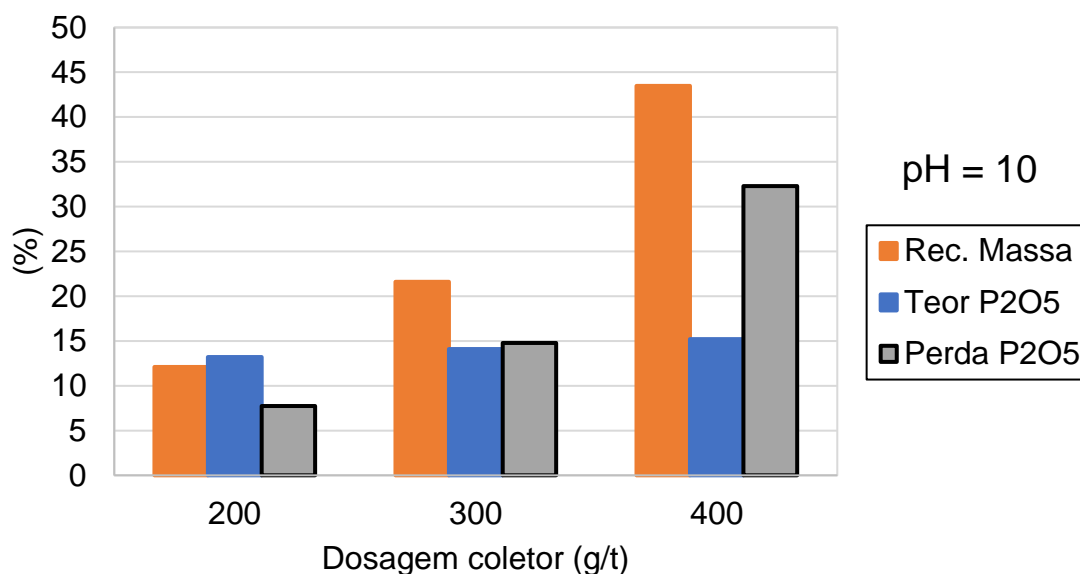


Figura 20. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 567 sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pH = 10.

Pode-se observar de forma geral que, quanto maior a dosagem de coletor, maior a recuperação mássica e a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 5.2.1 EFEITO DA DOSAGEM DO COLETOR LIOFLOT® 502-A NA FLOTAÇÃO

A figura 21 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 502-A saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t em pH=8, sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração flutuada. Neste caso, a recuperação mássica variou entre 12,3% e 53,4%, o que corresponde a perdas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 7,3 % até um máximo de 49,6% para dosagem de 300 g/t de coletor.

A figura 22 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 502-A saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t em pH = 9, sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração flutuada. Neste caso, a recuperação mássica



variou entre 14,6% e 58,9%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 9,68 % até um máximo de 52,7% para dosagem de 300 g/t de coletor.

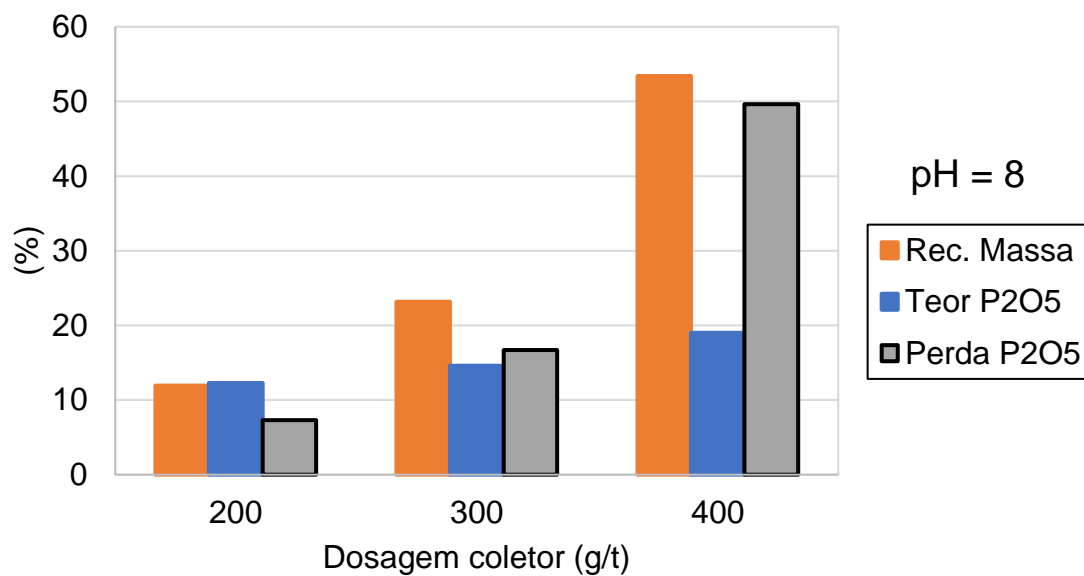


Figura 21. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$  em pH = 8.

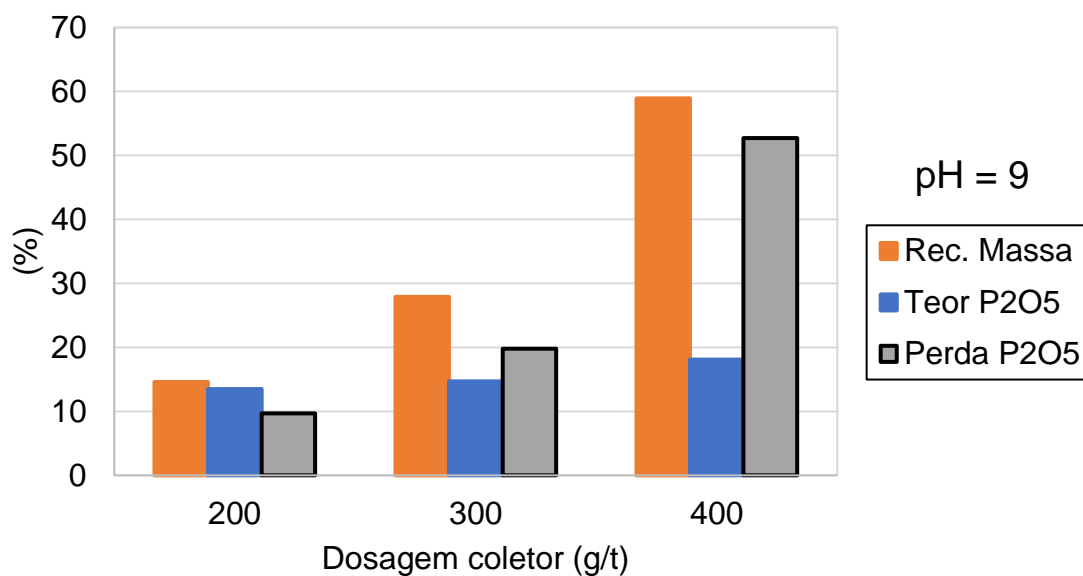


Figura 22. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$  em pH = 9.

A figura 23 apresenta o efeito da dosagem de coletor ácido graxo LIOFLOT® 502-A saponificado, para dosagens de 200, 300 e 400 g/t em pH=10, sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$  na fração flutuada. Neste caso, a recuperação mássica variou entre 50,6% e 76,7%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 44,8% até um máximo de 76,7% para dosagem de 300 g/t de coletor.

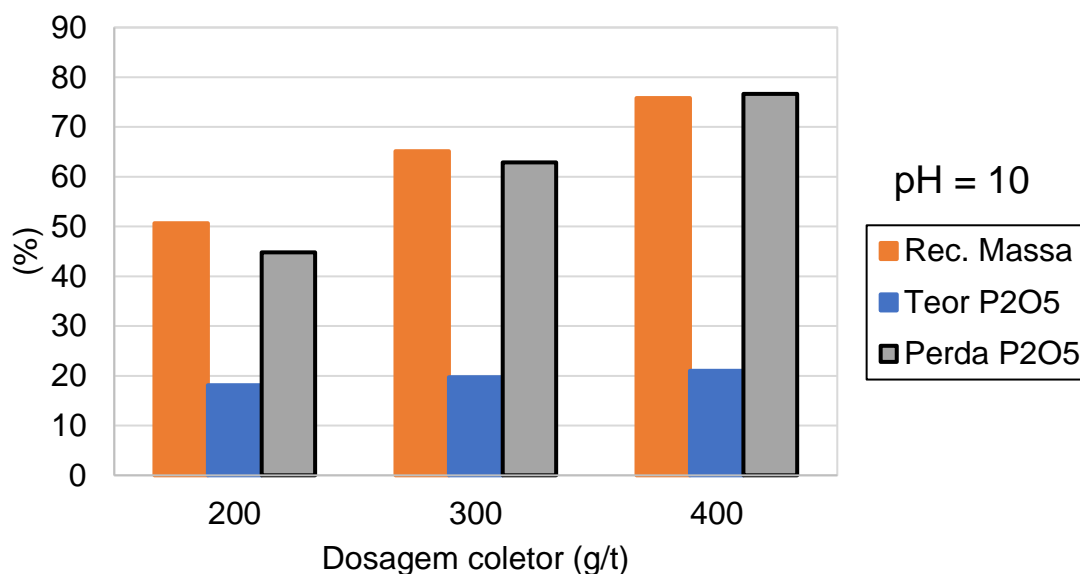


Figura 23. Efeito da dosagem de coletor LIOFLOT® 502-A sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$  em pH = 10.

De modo similar aos resultados obtidos com o coletor LIOFLOT® 567, pode-se observar de forma geral que, quanto maior a dosagem de coletor, maior a recuperação mássica e a perda de  $P_2O_5$ .

### 5.3 EFEITO DO pH NA FLOTAÇÃO

#### 5.3.1 EFEITO DO pH USANDO COLETOR LIOFLOT® 567

Na Figura 24, apresenta-se o efeito do pH na recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$ , quando utilizada a dose de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 567. Pode-se observar que na faixa pH=9 a 10 não há variação significativa destes parâmetros. Por outro lado, de pH 8 para 9, a recuperação mássica passa de 10,5% para 12,2 %, o que acarreta uma perda de  $P_2O_5$  de 6,42% para 7,75%. Entretanto, o comportamento geral

observado foi que, conforme o pH aumenta, a recuperação mássica e as perdas de  $P_2O_5$  também aumentam (considerando como objetivo a remoção de calcita).

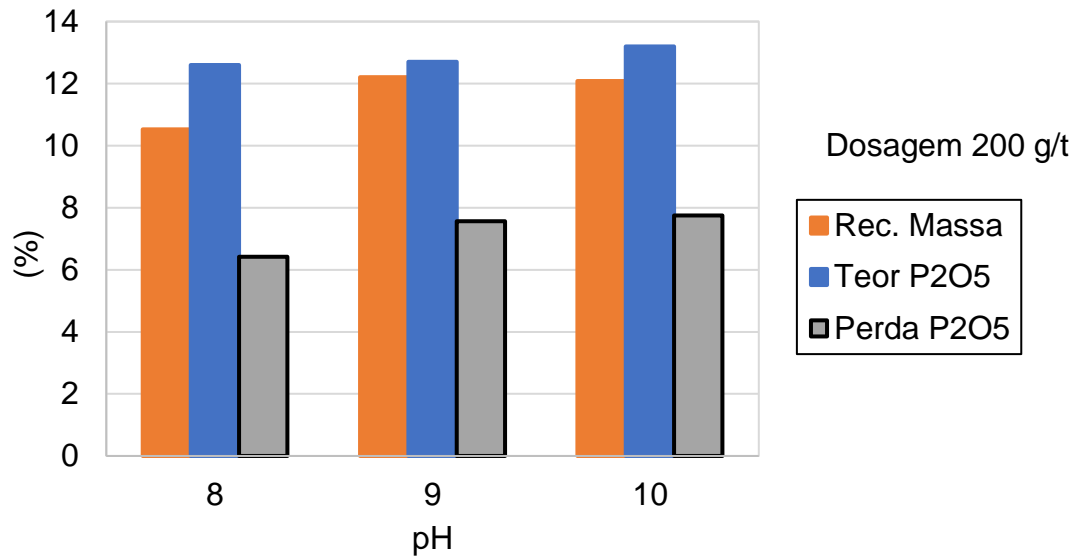


Figura 24. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$ , usando uma dosagem de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 567.

Na Figura 25, apresenta-se o efeito do pH na recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$ , quando utilizada a dose de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 567. Pode-se observar que a recuperação mássica é maior que no caso (Fig. 24). Entretanto, observa-se que conforme o pH aumenta, a recuperação mássica também aumenta, passando de 15,4% para 21,6%, resultando numa perda de  $P_2O_5$  de 10,1% e 14,8%.

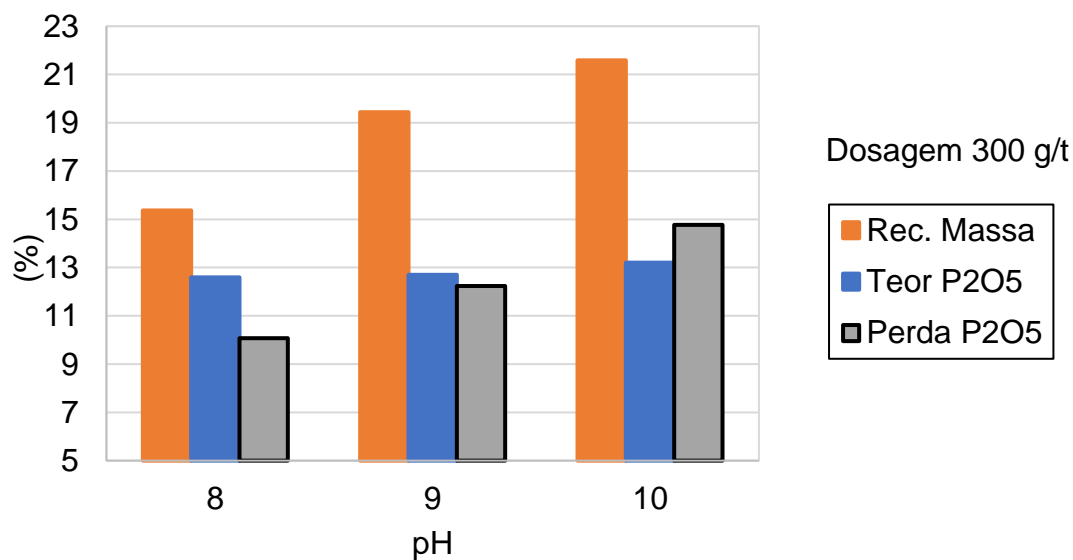


Figura 25. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usando uma dosagem de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 567.

Na Figura 26, apresenta-se o efeito do pH na recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quando utilizada a dose de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 567. Pode-se observar que a recuperação mássica é ainda maior que nos casos anteriores o que reforça o fato de que quanto maior a quantidade de coletor, maior a recuperação mássica obtida. Entretanto, observa-se que conforme o pH aumenta, a recuperação mássica também aumenta de 31,8% para 43,5%, levando conseqüentemente a uma perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também maior, de 23,3% para 32,3%.

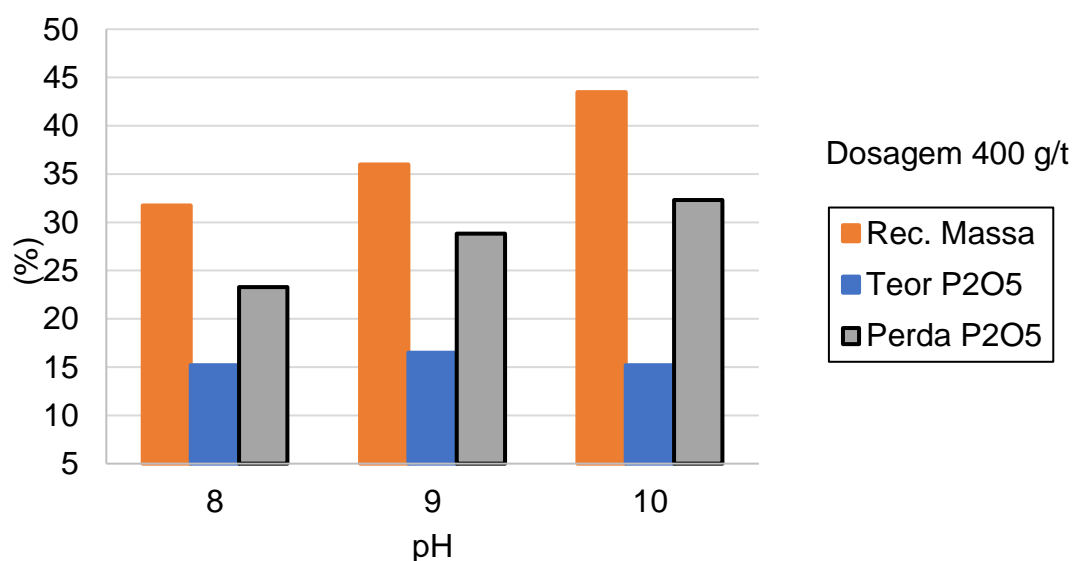


Figura 26. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usando uma dosagem de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 567.

### 5.3.2 EFEITO DO pH USANDO COLETOR LIOFLOT® 502-A

Na Figura 27, apresenta-se o efeito do pH na recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para dosagem de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. Pode-se observar que para este coletor específico, que um aumento no pH de 9 para 10 causa um aumento significativo na recuperação mássica de massa e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A recuperação mássica passou de 14,6% em pH 9 para 50,7 % em pH 10. Entretanto, o comportamento geral observado foi o mesmo da dosagem de coletor, ou seja, conforme o pH aumenta, a recuperação mássica e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também aumentam.

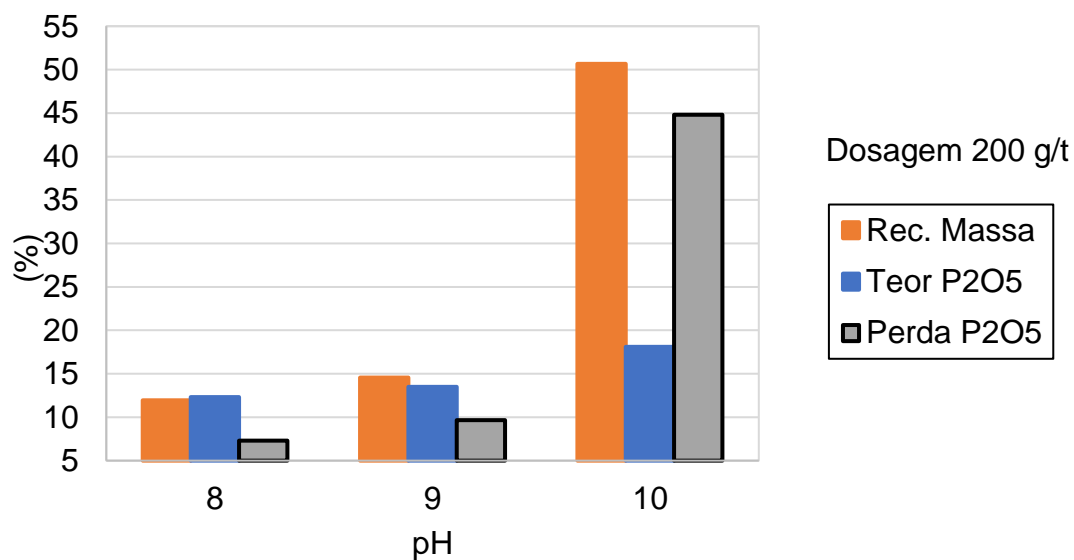


Figura 27. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de  $P_2O_5$ , usando uma dosagem de 200 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A.

Na Figura 28, apresenta-se o efeito do pH na recuperação de massa, teor e perda de  $P_2O_5$ , quando utilizada a dose de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. Pode-se observar que a recuperação mássica é maior que no caso anterior (dosagem de 200 g/t). Observou-se que conforme o pH aumenta, a recuperação mássica também aumenta de 23,2% para 65,1%, levando a uma perda de  $P_2O_5$  de 16,7% para 62,9%.

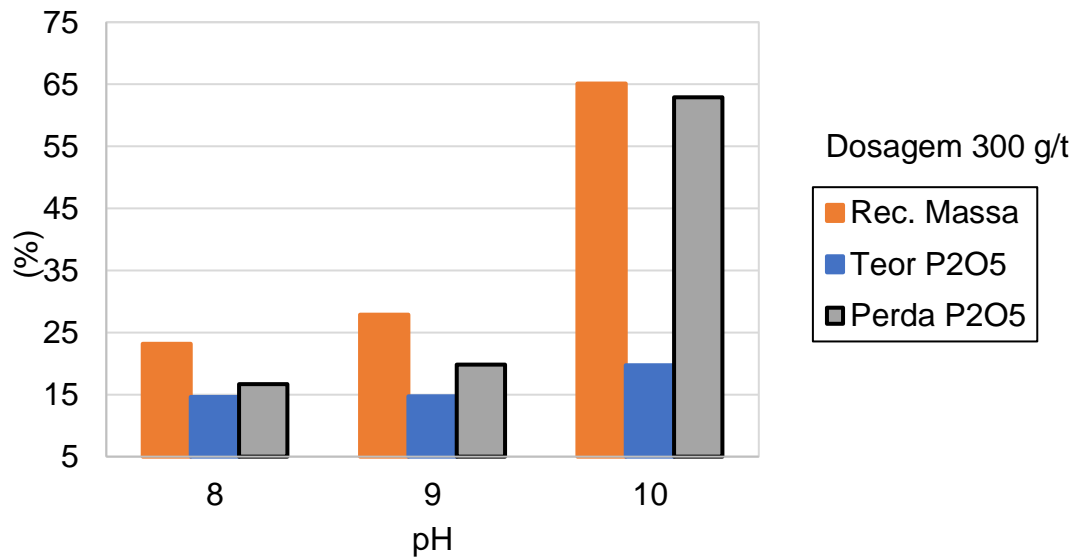


Figura 28. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usando uma dosagem de 300 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A.

Na Figura 29, apresenta-se o efeito do pH na recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quando utilizada a dosagem de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A. Pode-se observar que a recuperação mássica é ainda maior que nos casos anteriores o que continua a reforçar o fato de que quanto maior a quantidade de coletor, maior a recuperação mássica obtida. Verificou-se que conforme o pH aumenta, a recuperação mássica também aumenta de 53,4% para 75,8%, levando, conseqüentemente, a uma perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também maior, de 49,6% para 76,7%.



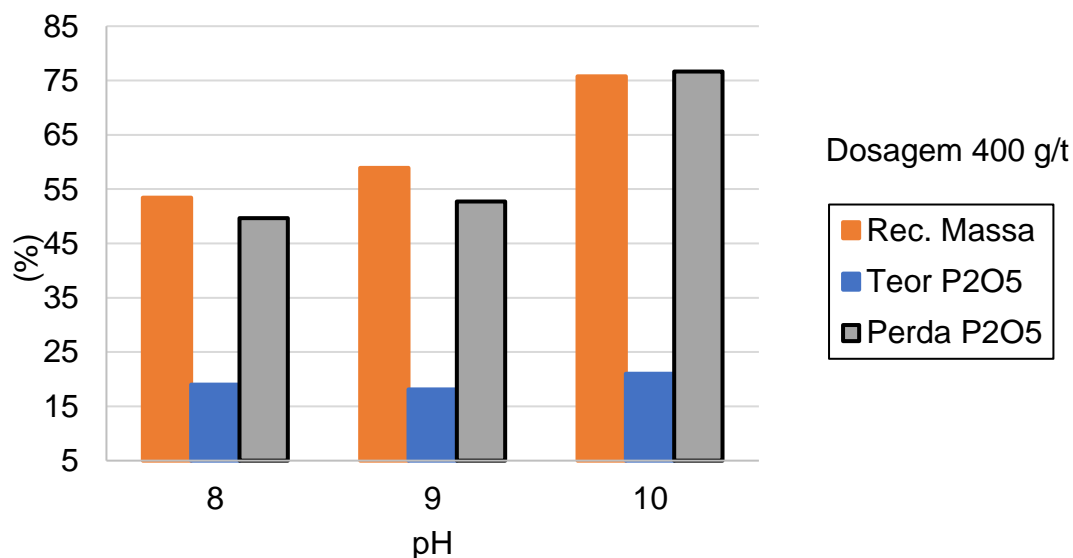


Figura 29. Efeito do pH sobre a recuperação mássica, teor e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usando uma dosagem de 400 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A.

Pode-se observar, de forma geral, um comportamento similar ao da dosagem de coletor, ou seja, quanto maior o pH, maior a recuperação mássica e a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no flutuado apresentou uma leve tendência de aumento, chegando a alcançar valores próximos ao da alimentação para pH 10 e dosagens de 200 e 300 g/t de coletor LIOFLOT® 502-A e também para pH 8 e 9 com dosagem de 400 g/t. O teor foi ligeiramente superior (21% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em pH 10 e 400 g/t.

#### 5.4 MELHORES RESULTADOS OBTIDOS

Faz-se necessário considerar que como primeiro estágio, deve-se atingir ou definir limites de corte nos produtos (flutuado e afundado) pois, como toda operação de concentração, está sujeita a critérios de avaliação de desempenho e ser viável, técnica e posteriormente economicamente, por se tratar de uma etapa inicial que

alimentará outra ou outras etapas subsequentes. Considerando os trabalhos realizados com este minério de Santa Quitéria, por Furtado e Peres (1985), Matiolo et al., (2015) e Soares (2019), o valor de 12% de perda de  $P_2O_5$  será considerado como valor de corte para esta primeira etapa de flotação.

#### 5.4.1 TESTES FEITOS COM COLETOR LIOFLOT® 567

A Tabela 9 mostra os teores de  $P_2O_5$  e CaO obtidos por análise química dos fluxos flutuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 567. Com essas informações e os balanços de massa desses fluxos, foi determinada a perda de  $P_2O_5$ .

Os melhores resultados obtidos nesta combinação de pH, dosagem e tipo de coletor seriam pH=8 e 200g/t, pH=8 e 300g/t, pH=9 e 200g/t, e pH=10 e 200g/t. Nesta linha, então a maior recuperação mássica desta etapa, com este coletor foi nas condições de pH=8 e dosagem de 300 g/t. Essa combinação obtém um RCP de 2,2 no afundado e um teor de  $P_2O_5$  de 22,2%, comparando a alimentação ao estágio que apresentou um RCP de 2,5 e teor de  $P_2O_5$  de 20,3%.

Tabela 9. Teores de  $P_2O_5$  e CaO obtidos por análise química dos fluxos flutuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 567. Em verde, a combinação de parâmetros operacionais selecionados.

pH	Dosagem	Fluxo	Teor $P_2O_5$ (%)	Teor CaO (%)	Rec. Mássica (%)	Perda $P_2O_5$ (%)	RCP
8	200	Flutuado	12,6	54,3	10,5	6,4	4,3
		Afundado	21,6	49,4			2,3
	300	Flutuado	13,7	54,0	15,4	10,1	3,9
		Afundado	22,2	49,3			2,2
	400	Flutuado	15,2	54,0	31,8	23,3	3,6
		Afundado	23,3	47,8			2,1
9	200	Flutuado	12,7	54,4	12,2	7,6	4,3

		Afundado	21,6	49,2			2,3
	300	Flutuado	13,0	54,1	16,4	12,2	4,2
		Afundado	22,5	48,6			2,2
	400	Flutuado	16,5	53,6	36,0	28,8	3,2
		Afundado	22,9	47,4			2,1
10	200	Flutuado	13,2	54,4	12,1	7,7	4,1
		Afundado	21,6	49,2			2,3
	300	Flutuado	14,1	53,9	21,6	14,8	3,8
		Afundado	22,4	48,6			2,2
	400	Flutuado	15,2	54,1	43,5	32,3	3,6
		Afundado	24,5	46,5			1,9

Na Tabela 10 são apresentados os teores dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  nos produtos dos ensaios de flotação. Pode-se observar que a flotação foi seletiva para aqueles óxidos, visto que os maiores teores são encontrados nos fluxos afundados em todos os casos.

Tabela 10. Teores dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  nos produtos dos ensaios de flotação usando coletor LIOFLOT® 567.

LIOFLOT® 567	Amostra	pH	Dosagem	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
			(g/t)	(%)	(%)	(%)	(%)
	Flutuado	8	200	1,29	0,2	1,01	0,16
	Afundado		200	7,03	1,0	1,91	0,25
	Flutuado		300	1,47	0,2	1,08	0,16
	Afundado		300	7,46	1,1	1,97	0,25
	Flutuado		400	1,49	0,2	1,07	0,16
	Afundado		400	8,75	1,2	2,18	0,28
	Flutuado	9	200	1,31	0,2	0,99	0,14
	Afundado		200	7,05	1,0	1,94	0,27
	Flutuado		300	1,26	0,2	1,01	0,14
	Afundado		300	7,67	1,1	2,02	0,26
	Flutuado		400	1,60	0,2	1,13	0,13
	Afundado		400	9,07	1,3	2,19	0,31
Flutuado	10	200	1,31	0,2	0,98	0,15	
Afundado		200	7,06	1,0	1,93	0,25	
Flutuado		300	1,35	0,2	1,03	0,14	
Afundado		300	7,74	1,1	2,04	0,29	

	Flutuado		400	1,48	0,2	1,04	0,15
	Afundado		400	10,20	1,5	2,41	0,32

#### 5.4.2 TESTES FEITOS COM COLETOR LIOFLOT® 502-A

A Tabela 11 mostra os teores de  $P_2O_5$  e CaO obtidos por análise química dos fluxos flutuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A. Com essas informações e os balanços de massa desses fluxos, foi determinada a perda de  $P_2O_5$ .

Os melhores resultados obtidos nesta combinação de pH, dosagem e tipo de coletor seriam pH=8 e 200g/t e pH=9 e 200g/t. Nesta linha, a maior recuperação mássica desta etapa, para este coletor foram nas condições de pH=9 e dosagem de 200 g/t. Essa combinação obteve um RCP de 2,3 no afundado e um teor de  $P_2O_5$  de 21,5%, comparando a alimentação ao estágio que apresentou um RCP de 2,5 e teor de  $P_2O_5$  de 20,3%.

Tabela 11. Teores de  $P_2O_5$  e CaO obtidos por análise química dos fluxos flutuados e afundados para combinações de pH e dosagem do coletor LIOFLOT® 502-A. Em verde, a combinação de parâmetros operacionais selecionados.

pH	Dosagem	Fluxo	Teor $P_2O_5$ (%)	Teor CaO (%)	Rec. Mássica (%)	Perda $P_2O_5$ (%)	RCP
8	200	Flutuado	12,3	54,3	12,0	7,3	4,4
		Afundado	21,2	48,7			2,3
	300	Flutuado	14,6	54,0	23,2	16,7	3,7
		Afundado	22,0	48,5			2,2
	400	Flutuado	19,0	53,5	53,4	49,6	2,8
		Afundado	22,1	45,4			2,1
9	200	Flutuado	13,5	54,2	14,6	9,7	4,0
		Afundado	21,5	48,9			2,3
	300	Flutuado	14,7	53,9	27,9	19,8	3,7

	400	Afundado	23,0	48,2	58,9	52,7	2,1	
		Flutuado	18,1	53,0			2,9	
10	200	Afundado	23,3	44,1	50,7	44,8	1,9	
		Flutuado	18,1	54,0			3,0	
	300	Afundado	22,9	45,7	65,1	62,9	2,0	
		Flutuado	19,7	53,3			2,7	
	400	Afundado	21,7	42,7	75,8	76,7	2,0	
		Flutuado	21,0	53,3			2,5	
			Afundado	20,0	38,7			1,9

Na Tabela 12 são apresentados os teores dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  nos produtos dos ensaios de flotação. Pode-se observar que a flotação foi seletiva para aqueles óxidos, visto que os maiores teores são encontrados nos fluxos afundados em todos os casos.

Tabela 12. Teores dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  nos produtos dos ensaios de flotação usando coletor LIOFLOT® 502-A.

LIOFLOT® 502-A	Amostra	pH	Dosagem (g/t)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{MgO}$ (%)
		Flutuado	8	200	1,33	0,2	1,00
	Afundado	200		7,12	1,0	1,97	0,27
	Flutuado	300		1,49	0,2	1,10	0,16
	Afundado	300		7,96	1,1	2,12	0,27
	Flutuado	400		1,87	0,2	1,24	0,16
	Afundado	400		11,80	1,7	2,49	0,37
	Flutuado	9	200	1,42	0,2	1,02	0,16
	Afundado		200	7,33	1,0	1,96	0,28
	Flutuado		300	1,45	0,2	1,06	0,14
	Afundado		300	8,40	1,2	2,11	0,28
	Flutuado		400	1,82	0,2	1,22	0,16
	Afundado		400	12,90	1,9	2,71	0,38
	Flutuado	10	200	1,64	0,2	1,12	0,13
	Afundado		200	11,50	1,7	2,54	0,38
	Flutuado		300	1,98	0,2	1,26	0,12
	Afundado		300	15,1	2,19	2,93	0,45
	Flutuado		400	2,32	0,23	1,34	0,15
	Afundado		400	19,9	2,96	3,37	0,54

Finalmente, também deve ser levado em consideração que nos resultados obtidos onde houve a maior recuperação mássica (LIOFLOT® 502-A; 400 g/t e pH = 10), o balanço metalúrgico mostra que o flutuado se aproxima dos parâmetros associados a um concentrado bulk de carbonatos + apatita com reduzidos percentuais dos óxidos contaminantes, onde uma segunda etapa de flotação poderia ser aplicada para separar estes minerais e gerar um concentrado final de fosfato.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e com o tratamento e discussão dos dados, podem ser estabelecidas as seguintes conclusões:

- A mini coluna desenvolvida com configuração em batelada permitiu que estes estudos de flotação fossem realizados de forma satisfatória e com boa reprodutibilidade.
- Os óxidos mais abundantes na amostra da jazida de Santa Quitéria-CE são CaO com 49,8%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 20,3% e finalmente SiO<sub>2</sub> com 6,47%, que perfazem 77% da amostra. Os três minerais mais abundantes na amostra são apatita, com teor de 51,5%, seguido de calcita com 40% e quartzo com 5,3%, compondo apenas esses três minerais 96,8% da composição total da amostra. Quanto à distribuição granulométrica, a amostra apresenta 96,16% passante em 150 µm.
- Verificou-se que o efeito apresentado por ambos os coletores LIOFLOT® 567 e LIOFLOT® 502-A, com este minério foi um aumento da recuperação mássica, em dosagens maiores de coletor adicionado. Para o coletor LIOFLOT® 567, as maiores recuperações mássicas foram alcançadas para dosagens de 400g/t, com valores de 31,75% em pH=8, 35,98% em pH=9 e 43,47% em pH=10. No caso do coletor LIOFLOT® 502-A, as maiores recuperações mássicas foram alcançadas para dosagens de 400g/t, com valores de 53,41% em pH 8, 58,92% em pH 9 e 75,8% em pH=10.
- Observou-se que a recuperação mássica e a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumentaram quando o pH aumentou dentro da faixa estudada de 8 a 10, porém destaca-se que particularmente para o coletor LIOFLOT® 502-A houve um aumento significativo desses parâmetros quando o pH passou de 9 para 10, alcançando recuperações de 50,66% a 200 g/t, 65,12% a 300 g/t e 75,8% a 400 g/t.

- Foi observado que a flotação foi seletiva para os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , visto que os maiores teores foram encontrados nos fluxos afundados em todos os ensaios de flotação com ambos coletores.
- A melhor combinação obtida de pH, dosagem e tipo de coletor nos estudos de flotação para obter um produto de estágio primário ou equivalente a um estágio de flotação Rougher, verificou-se para o coletor LIOFLOT® 567 correspondente a  $\text{pH}=8$  e dosagem de 300 g/t. No caso do coletor LIOFLOT® 502-A, correspondente a  $\text{pH}=9$  e dosagem de 200 g/t.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo recomenda-se considerar alguns aspectos, com base nos resultados obtidos neste trabalho, em estudos posteriores de flotação com este minério de Santa Quitéria.

- Testar a flotação em coluna com dosagens maiores que 400 g/t de coletor.
- Testar outros reagentes. Por exemplo, coletores sintéticos atualmente desenvolvidos para a finalidade específica de flotação de minério de fosfato. Um deles pode ser o coletor ATRAC 2600 da empresa Nouryon.
- Testar com uma faixa mais ampla de valores de pH, na seção ácida conforme trabalhos anteriores que realizam esta condição em estágios primários ou flotação Rougher de carbonatos.
- Realizar estudos de cinética de flotação para avaliar o tempo de residência ideal.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZEID, A.Z.M., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 59–84. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>.
- ABRAM M.B. Fosfato no Brasil. *In: Melfi A.J., Misi A., Campos D.A., Cordani U.G. (orgs.). Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios.* Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro. p. 96-115, 2016.
- ALBINO, K. I. P. et al. New synthetic collector for the direct flotation of apatite from complex ore. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Poços de Caldas-MG, v. 18, 2015.
- ALBUQUERQUE, R.O., PERES, A.E.C., AQUINO, J.A., PRAES, P.E., PEREIRA, C.A., 2012. Pilot scale direct flotation of a phosphate ore with silicate-carbonate gangue. *Procedia Eng.* 46,105–110.
- AMANKONAH J. OFORI AND P. SOMASUNDARAN. Effects of Dissolved Mineral on the Electrokinetic Behavior of Calcite and Apatite. *Colloids and Surfaces* 1985, 15; 335-53.
- ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. Setor de Fertilizantes: Anuário Estatístico 2020. São Paulo, 2021.
- ANM. Sumário Mineral 2018 preliminar (ANM, 2019/2020). Para níquel e terras raras, projeções de 2017 publicadas no Mineral Commodities Summaries 2018 (USGS, 2018).
- ATHENA MINERALOGY. Disponível em: <http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html>
- SILVA, A.C., SCHONS E.M., MACHADO A.M., CRESCENTE D.V., and NASCIMENTO D.S., "Using Two Alternative Vegetable Oil's as Collector in Apatite Froth Flotation" in "Beneficiation of Phosphates VIII", Dr. Patrick Zhang, Florida Industrial and Phosphate Research Institute, USA Professor Jan Miller, University of Utah, USA Professor Laurindo Leal Filho, Vale Institute of Technology (ITV), Brazil Marius Porteus, Foskor-Mining Division, South Africa Professor Neil Snyders, Stellenbosch University, South Africa Mr. Ewan Wingate, WorleyParsons Services Pty Ltd., Australia Prof. Guven Akdogan, Stellenbosch University, South Africa Eds, ECI Symposium Series, 2018.
- AQUINO, J.A.; FURTADO, J.R.V. Flotação reversa aplicada ao minério fósforo-uranífero de Itataia – CE. *In: XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal – RN, 1985.*
- AQUINO, J. A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES, M. D., Flotação em coluna. *In: Tratamento de Minérios (Luz, A.B., Sampaio, J.A., Almeida, S.L.M., Editores), CETEM/MCT, 4.ed., Rio de Janeiro, 2004.*
- ASSIS, S. M. Aspectos fundamentais da seletividade da flotação apatita/minerais micáceos da jazida de Tapira-MG. Belo Horizonte, 1996. 211 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.

- AYERS, J.C., WATSON, E.B., 1993. Apatite/fluid partitioning of rare earth elements and strontium: experimental results at 1.0 GPa and 1000 °C and application to models of fluid–rock interaction. *Chemical Geology*, 110, 299-314.
- BARROS, L. A. F. Flotação da apatita da jazida de Tapira-MG. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1997. 106p. (Dissertação de Mestrado).
- BEDIN, I. et al. Fertilizantes fosfatados e produção da soja em solos com diferentes capacidades tampão de fosfato. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, p. 639-646, 2003.
- BOGARD, Jessica R. et al. Measuring nutritional quality of agricultural production systems: Application to fish production. *Global food security*, v. 16, p. 54-64, 2018.
- BOLIN, N. J. (1983) Study of selectivity between apatite and calcite during flotation. *Scandinavian Journal Metallurgy*, p. 246-254.
- BRASIL. Decreto 86.955 de 18 de fevereiro de 1982. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1980-1987/decreto-86955-18-fevereiro-1982-436919-publicacaooriginal-1-pe.html>.
- BÜNEMANN, E.K., OBERSON A. and FROSSARD E. 2011. Phosphorus in action: Biological processes in soil phosphorus cycling. Springer.
- CASTELLANOS, J. Z.; CUETO, W. J. A.; MACÍAS, C. J; SALINAS, G. J. R.; TAPIA, V. L. M.; CORTÉS, J. J. M.; GONZÁLEZ, A. I. J.; MATA, V. H.; MORA, G. M.; VASQUÉZ, H. A.; VALENZUELA, S. C.; ENRÍQUEZ, R. S. A. 2005. La Fertilización en los Cultivos de Maíz, Sorgo y Trigo en México. INIFAP. Guanajuato, México. 44 p.
- CHULA, A. M. D.; Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira, MG. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 378p. 2004.
- DANA, J. D. (1976) Manual de Mineralogia. Tradução: Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S/A; v.2; p. 405-408.
- DARDENNE, M.A; SCHOBENHAUS, C.; Metalogênese do Brasil.392p. CPRM. Editora Universidade de Brasília – Brasília, 2001.
- EL-SHALL, H., ZHANG, P., ABDEL-KHALEK, N. A., EL-MOFTY, S. (2004) Beneficiation technology of phosphate: challenges and solutions. *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 21, No. 1, p. 17-26.
- FERTILIZER INSTITUTE / INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Manual de Fertilizantes. São Paulo: IPT/CEFEP, 1980.
- FUERSTENAU, D.W. Chemistry of Flotation. In: Jones, M.H.; Woodcock, J.T. Principles of Mineral Flotation- The Wark Symposium. The Australasian Institute of Min. And Metall., Victoria, 1984. pp. 7-29.
- FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: Fuerstenau, M.C., ed. Flotation: A.M. Gaudin memorial volume. New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. v. 1, cap. 7, p 148- 96.

- FUERSTENAU M.C. (ed.). Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume. Baltimore: AIME, vol. 1, p. 197-272.
- FURTADO, J. R. (1985) Recuperação de finos do minério fósforo uranífero de Itataia (CE) Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte (MG), 122p.
- FINCK R. (1988). Fertilizantes y fertilización: fundamentos y métodos para la fertilización de los cultivos. Reverté.
- FREIRES, A. REVISTA ENCONTROS UNIVERSITARIOS DA UFC. APARECIDA V., AFONSO J., DA SILVA, G.R., SILVA, W. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) from colofanite of itataia (Santa Quitéria, Ceará) by organic extractants in the presence of phosphoric acid 2008.
- GOEDERT, W.J. AND SOUSA, D.M.G. 1984. Uso de Fertilizantes Fosfatados. In: ESPINOZA, W.; OLIVEIRA, A.J. de. (ed.) Simpósio sobre fertilizantes na agricultura brasileira. Brasília, DF, 06-10 agosto. EMBRAPA-DID, Brasília, p.255-290. (Documentos, 14), 1984.
- GLOBALFERT. China, Índia e Estados Unidos e Brasil concentram 58% da demanda global de fertilizantes. Boletins. 2020. Disponível em <<https://www.globalfert.com.br/boletins/china--india-estados-unidos-e-brasil-concentram-58-da-demanda-global-de-fertilizantes/>>. Acesso em: 25.09.2021
- GUIMARÃES, R.C., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C., 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation. Miner. Eng. 18, 199–204.
- GUIMARÃES, R.C., PERES, A.E.C. Interfering Ions in the flotation a phosphate ore in a bath colum. Miner. Eng. 12, 757–768, 1999.
- HANNA, H. S., SOMASUNDARAN, P. (1976) Flotation of salt-type minerals.
- HANUMANTHA RAO, K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG, E. (1989) Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. International Journal of Mineral Processing, v. 26, p. 123-140.
- HERINGER. Disponível em < [http://www.heringer.com.br/heringer/index\\_pt.htm](http://www.heringer.com.br/heringer/index_pt.htm)>
- INB - Indústrias Nucleares do Brasil (2022). Site: <http://www.inb.gov.br>
- KELLY, E.G., AND SPOTTISWOOD, D.J., 1982, Introduction to Mineral Processing, Wiley- Interscience, New York.
- KULAIF, Yara. A nova configuração da indústria de fertilizantes fosfatados no Brasil. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. SED- Série Estudos e Documentos, n. 42. Rio de Janeiro, 1999
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (2005): Fertilizantes e sustentabilidade: o fósforo na agricultura brasileira, Série Estudos e Documentos, CETEM (em edição).
- LEAL FILHO, L.S. 2002. Estudo de mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos e apatita/óxidos por flotação aniônica. Relatório Final apresentado à Fapesp. 95p. São Paulo.

- LOPES, A. Scheid; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A.P. da (2003): *Vocação da Terra*, ANDA, 23 p.
- LU, Y., Drelich, J. and Miller, J. Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Former-Situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, 202; 462-76.
- MATIOLO, E; FREITAS, Amanda Soares de. *Otimização do circuito de beneficiamento para o minério de Santa Quitéria: estudos de flotação*. 2019.
- MATIOLO, E.; GONZAGA, Ligia Mara; GUEDES, Ana Luiza. Flotação reversa com o uso do gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. *ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, v. 26, p. 564-572, 2015.
- MATIOLO, Elves; RUBIO, J.; CENTENO, C. Flotação primária de minérios de fosfato em coluna de três produtos (C3P). *Anais XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, Gramado, Brasil, v. 2, p. 301-308, 2009.
- Mc-CLELLAN, G.H. e KAUWENBERG, S.J. (1990): Mineralogy of sedimentary apatites. *Phosphorite research and development*, Geol. Special Publ., 52, p. 23-31. MELO, L. G. A. de, & Andrade, S. (2014). Caracterização de apatita como padrão para obtenção dos ETR por LA-ICPMS. In . São Paulo: USP. Recuperado de <https://uspdigital.usp.br/siicusp/siicPublicacao.jsp?codmnu=7210>
- MELLO M., Marisa Bezerra; PIMENTEL, Danielle Andrade. Influência dos Finos de Dolomita e da Dissolução de Minerais de Cálcio no Desempenho da Flotação de Apatita. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 4, p. 38090-38105, 2021.
- MIRANDA, M.P. 2016. *Emprego de Sensoriamento Remoto e Gamaespectrometria na Avaliação da Mineralização Fósforo-Uranífera de Itataia-CE*. Universidade Federal do Ceará, Trabalho de Conclusão de Curso, 64 p.
- MME/DNPM. *Prévia da indústria mineral 2019-2020*. Ministério de Minas e Energia – MME. Departamento Nacional da Produção Mineral Brasília - DNPM, 2020. Disponível em [www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/publicacoes/Previa/Previa\\_da\\_Industria\\_Mineral\\_2019\\_2020.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/publicacoes/Previa/Previa_da_Industria_Mineral_2019_2020.pdf).
- MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C. (2004) *Química de Superfície na Flotação*. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. *Tratamento de Minérios*, 4ª ed., Cap. 9, Rio de Janeiro (RJ), CETEM/MCT.
- MORAIS, J. Com impacto no mercado de fertilizantes, Guerra na Ucrânia motiva debate sobre pesquisas geológicas de potássio. *SGB/CPRM Notícias*, 4 mar. 2022. Disponível em: [https:// bit.ly/3FUqGfd](https://bit.ly/3FUqGfd)
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. *Nutrients requirements of dairy cattle*. 7.ed. Washington, D.C.: 2001. 362p.
- NUCLEBRÁS. *Jazida de Itataia: relatório de pesquisa mineral*. Fortaleza: INB, 1984.330 p.
- OLIVEIRA, C. de F; ROSA, M. J; CAIXETA-FILHO, J. V. *Estimativa da oferta de fertilizantes como carga de retorno no ambiente portuário brasileiro*, 2009.

- ONU. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA – FAO. Disponível em <http://fas.fao.org/>
- PEARSE, M.J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, 2005. p. 139–149.
- PICKETT D.E. Report on Canadian milling practice for water re-use. *Proceedings of 5th Ann. Meeting 8 of Canadian Min. Prec.*, 1973.
- PICKETT D.E. E JOE E.G. Water recycling experience in Canadian mills. *AIME Trans.* 256, 230-235, 1974.
- PEIXOTO, A.; FERREIRA, D.; MATTOS, I. *Catálogo de Minerais do Laboratório de Mineralogia*. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.
- Plano de ciência, tecnologia e inovação para minerais estratégicos: 2018-2022/ Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. -- Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 2018. 26p
- RALSTON, J.; DUKHEN R.; Bubble-particle attachment and detachment in flotation, *International Journal of Mineral Processing*, vol 56, p. 136-164, 1999.
- RESENDE, A.V. de (2005): Micronutrientes na agricultura brasileira: disponibilidade, utilização e perspectivas [[www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br)] / Publicações / Série Estudos e Documentos no 64, 2005.
- RUBIO, J.; CARISSIMI, E.; ROSA, J. J. Flotation in water and wastewater treatment and reuse: recent trends in Brazil. *International Journal of Environment and Pollution*, v. 30, n. 2, p. 197-212, 2007.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals engineering*, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.
- SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., LINS, F. F. (2001) *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil*, Rio de Janeiro (RJ), CETEM/MCT, 398 Páginas.
- SATTOUF, Mamdoh. Identifying the origin of rock phosphates and phosphorus fertilisers using isotope ratio techniques and heavy metal patterns. 2007. Tese de Doutorado. Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2007.
- SILVA, K.; FREITAS, A. S.; ALMEIDA, R. N. (2019) ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO DE LAMA DE MINÉRIO DE FERRO POR FLOTAÇÃO EM COLUNA.
- SIS, H., CHANDER, S., 2003. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Miner. Eng.* 16, 577–585. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6).
- SOBHY, AHMED, TAO, DANIEL. Innovative RTS technology for dry beneficiation of phosphate. *Procedia Engineering* 2014 ; 83 ; 111 – 21.
- SOMASUNDARAN, P. (1991) Separation of salt-type minerals by flotation using a structurally modified collector. IN: *International Mineral Processing Congress*, 17, Dresden/FRG, p. 379-391.
- SOUZA, A. E. (2008) Fosfato. IN: *Sumário Mineral Brasileiro 2008*, DNPM (Site: [http://www.dnpm.gov.br/assets/galeria\\_documento/Sumario\\_Mineral\\_2008/](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeria_documento/Sumario_Mineral_2008/))

- fosfato. pdf; Acessado em Maio de 2009) WAGGAMAN, Wm.H. ed. (1969): Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers, Hafner Publishing Company, 680 p
- SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Fosfato. Rio de Janeiro: DNPM, 2009
- SUÁREZ CÁRDENAS, G. A., GARCÍA RUSSI, E., & AMARIZ BARBOSA, J. J. D. J. (2005). Flotación en columna como técnica de beneficio para minerales finos. *Tecnura*, 9(17),4-15.[fecha de Consulta 2 de Marzo de 2023]. ISSN: 0123-921X. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=257021014008>
- TAIZ, L. et al. FISILOGIA E DESENVOLVIMENTO VEGETAL. Porto Alegre, ed. 6, 2017.
- TERNOUTH, J.H.; SEVILLA, C.L. Dietary calcium and phosphorus repletion in lambs. *Australian Journal of Agricultural Research*, v.41, p.413-420, 1990.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGS. Phosphate Rock. Mineral Commodity Sumaries. Reston, Virginia, US: USGS, 2021. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-phosphate.pdf>.
- USGS. United Geological Survey. Phosphate rock. Mineral Commodity Summaries. Reston, 2018. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>
- VALDERRAMA, L.; SANTANDER, M. Y RUBIO, J. (2001). Desarrollo de la columna de flotación de tres productos-C3P. *Revista Minerale*s, vol. 56, núm. 237, pp. 13-18.
- VAN KAUWENBERGH, S.; World phosphate rock reserves and resources. Washington: International Fertilizer Development Centre (IFDC), 2010.
- VIAN, Angel et al. Elementos de ingeniería química: operaciones básicas. 1952.
- WAGGAMAN, Wm.H. (1969b): Other water-soluble phosphatic fertilizers, In: WAGMAN, Wm.H, ed.- Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers, p.345-355
- WEBMINERAL. Disponível em: <https://webmineral.com/>
- ZHANG, P., WIEGEL, R.; EL-SHALL, H. Phosphate Rock. IN: KOGEL, J.E.; TRIVEDI, N.C.; BARKER, J.M.; KRUKOWSKI, S.T. *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses*. Littleton: SME, 2006. p.704-722.

## APÊNDICE A. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE ALIMENTAÇÃO.

		% Retido				
Mesh	um	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média
+65	212	1,25	0,61	1,70	1,94	1,5
-65+100	150	2,59	6,03	4,27	8,62	5,8
-100+150	106	13,84	12,72	16,21	10,14	13,0
-150+200	75	11,75	11,61	14,54	11,60	12,4
-200+270	53	7,29	7,11	9,20	8,47	8,2
-270+400	38	12,69	11,98	13,98	11,92	12,6
-400	-38	50,58	49,95	40,11	47,30	46,5
		100	100	100	100	100

		% Retido Acumulado				
Mesh	um	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média
+65	212	1,25	0,61	1,70	1,94	1,5
-65+100	150	3,84	6,63	5,97	10,56	7,3
-100+150	106	17,68	19,36	22,17	20,70	20,3
-150+200	75	29,43	30,97	36,72	32,30	32,7
-200+270	53	36,73	38,08	45,91	40,78	40,9
-270+400	38	49,42	50,05	59,89	52,70	53,5
-400	-38	100	100	100	100	100,0

		% Passante Acumulado				
Mesh	um	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Média
+65	212	98,75	99,39	98,30	98,06	98,5
-65+100	150	96,16	93,37	94,03	89,44	92,7
-100+150	106	82,32	80,64	77,83	79,30	79,7
-150+200	75	70,57	69,03	63,28	67,70	67,3
-200+270	53	63,27	61,92	54,09	59,22	59,1
-270+400	38	50,58	49,95	40,11	47,30	46,5
-400	-38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0

**APÊNDICE B. ANÁLISE MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS E ALIMENTAÇÃO CALCULADA.**

Faixa granulométrica	65	65x100	100x150	150x200	200x270	270x400	-400
fase mineral	Teor (%)						
Quartzo	17,8	12,9	9,2	6,7	7,5	5,6	2,6
Flogopita (mica)	4,3	0,4	0,5	0,4	0,2	0,2	0,0
Fluorapatita	54,7	62,0	59,0	57,2	53,2	51,4	47,0
Ankerita	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,6
Goethita	0,3	0,6	0,6	0,7	0,4	0,5	0,9
Caulinita	1,0	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,6
Montmorillonite	0,0	0,5	0,2	0,6	0,6	0,7	1,5
Zircão	0,9	0,6	0,4	0,4	0,1	0,1	0,3
Calcita magnesiana	18,0	21,1	28,2	32,4	36,3	40,0	46,0
Celadonita	2,2	0,9	0,7	0,5	0,7	0,4	0,5
Σ Carbonatos (%)	18,9	21,8	29,1	33,3	37,1	40,8	46,6

Alimentação calculada								
Distribuição em massa (%)	0,89	4,53	13,21	11,67	7,19	12,29	50,22	Quantidade na amostra (%)
Fluorapatita (g)	48,6	280,9	779,2	668,0	382,4	631,7	2359,5	51,5
Quartzo (g)	15,8	58,6	121,0	78,1	54,1	68,6	130,6	5,3
Carbonatos (g)	16,8	98,8	384,1	388,9	266,8	501,7	2342,4	40,0



**APÊNDICE C. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS DE FLOTAÇÃO PARA CADA COLETOR.**

	Amostra	pH	Dosagem	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	PF
			(g/t)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
LIOFLOT® 567	Flutuado	8	200	12,6	54,3	1,29	0,2	1,01	0,16	29,6
	Afundado		200	21,6	49,4	7,03	1,0	1,91	0,25	17,2
	Flutuado		300	13,7	54,0	1,47	0,2	1,08	0,16	28,5
	Afundado		300	22,2	49,3	7,46	1,1	1,97	0,25	16,5
	Flutuado		400	15,2	54,0	1,49	0,2	1,07	0,16	26,8
	Afundado		400	23,3	47,8	8,75	1,2	2,18	0,28	14,5
	Flutuado	9	200	12,7	54,4	1,31	0,2	0,99	0,14	29,7
	Afundado		200	21,6	49,2	7,05	1,0	1,94	0,27	17,0
	Flutuado		300	13,0	54,1	1,26	0,2	1,01	0,14	29,5
	Afundado		300	22,5	48,6	7,67	1,1	2,02	0,26	15,8
	Flutuado		400	16,5	53,6	1,60	0,2	1,13	0,13	25,5
	Afundado		400	22,9	47,4	9,07	1,3	2,19	0,31	14,6
	Flutuado	10	200	13,2	54,4	1,31	0,2	0,98	0,15	29,2
	Afundado		200	21,6	49,2	7,06	1,0	1,93	0,25	17,2
	Flutuado		300	14,1	53,9	1,35	0,2	1,03	0,14	28,3
	Afundado		300	22,4	48,6	7,74	1,1	2,04	0,29	15,9
	Flutuado		400	15,2	54,1	1,48	0,2	1,04	0,15	27,2
	Afundado		400	24,5	46,5	10,20	1,5	2,41	0,32	11,9

### APÊNDICE C (CONTINUAÇÃO).

LIOFLOT® 502-A	Flutuado	8	200	12,3	54,3	1,33	0,2	1,00	0,17	29,9
	Afundado		200	21,2	48,7	7,12	1,0	1,97	0,27	17,1
	Flutuado		300	14,6	54,0	1,49	0,2	1,10	0,16	27,3
	Afundado		300	22,0	48,5	7,96	1,1	2,12	0,27	15,9
	Flutuado		400	19,0	53,5	1,87	0,2	1,24	0,16	22,5
	Afundado		400	22,1	45,4	11,80	1,7	2,49	0,37	13,4
	Flutuado	9	200	13,5	54,2	1,42	0,2	1,02	0,16	28,4
	Afundado		200	21,5	48,9	7,33	1,0	1,96	0,28	16,7
	Flutuado		300	14,7	53,9	1,45	0,2	1,06	0,14	27,2
	Afundado		300	23,0	48,2	8,40	1,2	2,11	0,28	14,9
	Flutuado		400	18,1	53,0	1,82	0,2	1,22	0,16	23,4
	Afundado		400	23,3	44,1	12,90	1,9	2,71	0,38	11,3
	Flutuado	10	200	18,1	54,0	1,64	0,2	1,12	0,13	23,7
	Afundado		200	22,9	45,7	11,50	1,7	2,54	0,38	12,0
	Flutuado		300	19,7	53,3	1,98	0,2	1,26	0,12	21,7
	Afundado		300	21,7	42,7	15,1	2,19	2,93	0,45	12,4
	Flutuado		400	21	53,3	2,32	0,23	1,34	0,15	19,3
	Afundado		400	20	38,7	19,9	2,96	3,37	0,54	11,8

**APÊNDICE D. BALANÇOS DE MASSA DOS PRODUTOS DE FLOTAÇÃO  
PARA CADA COLETOR.**

LIOFLOT® 567	Condições op.	Fluxo	Massa Filtro (g)	Massa Seca (g)	Massa sólidos (g)	Massa total (g)	Recuperação Mássica (%)
	pH = 8,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	7,23	17,68	10,45	99,30	10,52
		Afundado	7,11	95,96	88,85		
	pH = 8,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	7,31	22,49	15,18	98,77	15,37
		Afundado	7,13	90,72	83,59		
	pH = 8,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	7,08	38,60	31,52	99,29	31,75
		Afundado	7,30	75,07	67,77		
	pH = 9,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	6,32	18,59	12,27	100,48	12,21
		Afundado	6,37	94,58	88,21		
	pH = 9,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	6,37	25,74	19,37	99,68	19,43
		Afundado	6,30	86,61	80,31		
	pH = 9,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	6,39	42,27	35,88	99,73	35,98
		Afundado	6,42	70,27	63,85		
pH = 10,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	6,36	18,47	12,11	100,24	12,08	
	Afundado	6,36	94,49	88,13			
pH = 10,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	6,37	28,06	21,69	100,45	21,59	
	Afundado	6,39	85,15	78,76			
pH = 10,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	6,32	50,01	43,69	100,50	43,47	
	Afundado	6,33	63,14	56,81			

## APÊNDICE D (CONTINUAÇÃO)

LIOFLOT® 502-A	Condições op.	Fluxo	Massa Filtro (g)	Massa Seca (g)	Massa sólidos (g)	Massa total (g)	Recuperação Mássica (%)
	pH = 8,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	7,25	19,14	11,89	99,49	11,95
		Afundado	6,99	94,59	87,60		
	pH = 8,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	7,05	30,12	23,07	99,48	23,19
		Afundado	7,24	83,65	76,41		
	pH = 8,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	7,24	61,08	53,84	100,81	53,41
		Afundado	7,10	54,07	46,97		
	pH = 9,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	7,10	21,59	14,49	99,40	14,58
		Afundado	7,12	92,03	84,91		
	pH = 9,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	7,10	34,79	27,69	99,34	27,87
		Afundado	7,13	78,78	71,65		
	pH = 9,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	7,12	65,69	58,57	99,40	58,92
		Afundado	7,21	48,04	40,83		
pH = 10,0 Dosagem = 200 g/t	Flutuado	7,16	57,51	50,35	99,39	50,66	
	Afundado	7,03	56,07	49,04			
pH = 10,0 Dosagem = 300 g/t	Flutuado	7,19	71,89	64,70	99,35	65,12	
	Afundado	7,09	41,74	34,65			
pH = 10,0 Dosagem = 400 g/t	Flutuado	7,12	82,49	75,37	99,44	75,79	
	Afundado	7,05	31,12	24,07			

**APÊNDICE E. PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA SAPONIFICAR OS COLETORES LIOFLOT® 567 E LIOFLOT® 502-A E PRODUZIR A SOLUÇÃO DO COLETOR.**

1. Pesar 125 g de NaOH.
2. Adicionar os 125 g de NaOH a um béquer com água até atingir 250 mL de solução.
3. Pesar 1 g de coletor em um béquer de 500 mL
4. Adicionar 10 mL de água previamente aquecida a 60°C e agitar por 5 min.
5. Adicionar 0,4 mL da solução NaOH 50% e agitar por 5 min.
6. Agregar água até atingir 1000 mL de solução coletor.

\* água deionizada foi usada para este procedimento.

# ANEXO A. RESULTADOS DE ANÁLISES DE CARATERIZAÇÃO.



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo  
Laboratório de Caracterização Tecnológica  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-030 São Paulo - SP www.lct.poli.usp.br  
Tel: 11 3091-5151 e-mail: lct@lct.poli.usp.br



## RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

RELATÓRIO: FRX 116-21

REQ: 0139-21

DATA: 03/03/2021

CLIENTE: Elves Matiolo

**1. MÉTODO:** Os teores apresentados foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (Rochas fosfáticas), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h.

### 2. RESULTADOS:

Nº LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	PF (%)
1357	65#	22,5	40,9	13,1	2,23	2,49	0,51	13,4
1358	65#+100#	24,1	45,0	11,3	1,19	1,91	0,23	11,8
1359	100#+150#	23,9	47,6	8,74	0,74	1,81	0,17	13,2
1360	150#+200#	22,6	48,7	7,37	0,59	1,80	0,13	15,1
1361	200#+270#	21,7	49,5	6,26	0,49	1,69	0,14	16,7
1362	270#+400#	20,9	49,8	5,75	0,44	1,54	0,13	17,7
1363	400#	17,9	49,9	4,65	0,86	1,82	0,20	21,2

Executado por: Mavinieur Sabo Yamaguishi (03/03/2021 15:33 BRT)

Revisado por: Dra. Gislayne Kelmer - CRQ 04165656-4ªR (03/03/2021 15:45 BRT)

Prof. Dra. Carina Ulzen  
Coordenadora do LCT - Poli/USP

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) amostra(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

Verifique a autenticidade deste documento em [www.lct.poli.usp.br](http://www.lct.poli.usp.br) utilizando o código **IARB-HVZF-ZBXG-SZEB**

Relatório FRX 116-21

Página 1 de 1

## ANEXO A (CONTINUAÇÃO).


**Laboratório de Caracterização Tecnológica**

 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
 Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

**RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA**
**RELATÓRIO:** FRX 22-23

**REQ:** 0012-23

**DATA:** 27/01/2023

**CLIENTE:** FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

**1. MÉTODO:** Os teores apresentados foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (Rochas fosfáticas), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h.

**2. RESULTADOS:**

Nº LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	PF (%)
130	E16R	24,5	46,5	10,2	1,48	2,41	0,32	11,9
131	E22C	12,3	54,3	1,33	0,20	1,00	0,17	29,9
132	E22R	21,2	48,7	7,12	1,00	1,97	0,27	17,1
133	E23C	14,6	54,0	1,49	0,21	1,10	0,16	27,3
134	E23R	22,0	48,5	7,96	1,13	2,12	0,27	15,9
135	E24C	19,0	53,5	1,87	0,22	1,24	0,16	22,5
136	E24R	22,1	45,4	11,8	1,69	2,49	0,37	13,4
137	E26C	13,5	54,2	1,42	0,21	1,02	0,16	28,4
138	E26R	21,5	48,9	7,33	1,03	1,96	0,28	16,7
139	E27C	14,7	53,9	1,45	0,19	1,06	0,14	27,2
140	E27R	23,0	48,2	8,40	1,19	2,11	0,28	14,9
141	E28C	18,1	53,0	1,82	0,21	1,22	0,16	23,4
142	E28R	23,3	44,1	12,9	1,86	2,71	0,38	11,3
143	E30C	18,1	54,0	1,64	0,18	1,12	0,13	23,7
144	E30R	22,9	45,7	11,5	1,67	2,54	0,38	12,0
145	E31C	19,7	53,3	1,98	0,22	1,26	0,12	21,7
146	ALIM1	20,3	49,8	6,47	0,92	1,85	0,26	18,7

Executado por: Mavinieur Sabo Yamaguishi (27/01/2023 16:22 BRT)

Revisado por: Dra. Gislayne Kelmer - CRQ 04165656-4ªR (27/01/2023 16:31 BRT)

Profa. Dra. Carina Ulzen

Coordenadora do LCT - Poli/USP

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) amostra(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

 Verifique a autenticidade deste documento em [www.lct.poli.usp.br](http://www.lct.poli.usp.br) utilizando o código **ZGTT-YZQI-GNLH-EVEB**

Relatório FRX 22-23

Página 1 de 1

## ANEXO A (CONTINUAÇÃO).


**Laboratório de Caracterização Tecnológica**

 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
 Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

**RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA**
**RELATÓRIO:** FRX 21-23

**REQ:** 0011-23

**DATA:** 27/01/2023

**CLIENTE:** FUNDAÇÃO LUIZ ENGLERT

**1. MÉTODO:** Os teores apresentados foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (Rochas fosfáticas), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h.

**2. RESULTADOS:**

Nº LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	PF (%)
113	E6C	12,6	54,3	1,29	0,20	1,01	0,16	29,6
114	E6R	21,6	49,4	7,03	0,99	1,91	0,25	17,2
115	E7C	13,7	54,0	1,47	0,23	1,08	0,16	28,5
116	E7R	22,2	49,3	7,46	1,05	1,97	0,25	16,5
117	E8C	15,2	54,0	1,49	0,20	1,07	0,16	26,8
118	E8R	23,3	47,8	8,75	1,24	2,18	0,28	14,5
119	E10C	12,7	54,4	1,31	0,21	0,99	0,14	29,7
120	E10R	21,6	49,2	7,05	1,01	1,94	0,27	17,0
121	E11C	13,0	54,1	1,26	0,17	1,01	0,14	29,5
122	E11R	22,5	48,6	7,67	1,08	2,02	0,26	15,8
123	E12C	16,5	53,6	1,60	0,19	1,13	0,13	25,5
124	E12R	22,9	47,4	9,07	1,28	2,19	0,31	14,6
125	E14C	13,2	54,4	1,31	0,19	0,98	0,15	29,2
126	E14R	21,6	49,2	7,06	1,01	1,93	0,25	17,2
127	E15C	14,1	53,9	1,35	0,18	1,03	0,14	28,3
128	E15R	22,4	48,6	7,74	1,10	2,04	0,29	15,9
129	E16C	15,2	54,1	1,48	0,17	1,04	0,15	27,2

Executado por: Mavinieur Sabo Yamaguishi (27/01/2023 16:22 BRT)

Revisado por: Dra. Gislayne Kelmer - CRQ 04165656-4ªR (27/01/2023 16:34 BRT)

Profa. Dra. Carina Ulzen

Coordenadora do LCT - Poli/USP

NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) amostra(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

 Verifique a autenticidade deste documento em [www.lct.poli.usp.br](http://www.lct.poli.usp.br) utilizando o código **AITR-LUQI-TGLH-EHEB**

Relatório FRX 21-23

Página 1 de 1



## ANEXO A (CONTINUAÇÃO).


**Laboratório de Caracterização Tecnológica**

 Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
 Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

**RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA**
**RELATÓRIO:** FRX 39-23

**REQ:** 0063-23

**DATA:** 07/02/2023

**CLIENTE:** Afonso Reguly (CAPES-PROEX)

**1. MÉTODO:** Os teores apresentados foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (Rochas fosfáticas), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h.

**2. RESULTADOS:**

N° LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	PF (%)
872	E32R	20,0	38,7	19,9	2,96	3,37	0,54	11,8
873	E32C	21,0	53,3	2,32	0,23	1,34	0,15	19,3
874	E31R	21,7	42,7	15,1	2,19	2,93	0,45	12,4

Executado por: Mavinieur Sabo Yamaguishi (07/02/2023 14:51 BRT)

Revisado por: Dra. Gislayne Kelmer - CRQ 04165656-4ªR (08/02/2023 09:11 BRT)

 Profa. Dra. Carina Ulsen  
 Coordenadora do LCT - Poli/USP



NOTA: Os resultados expostos acima referem-se apenas à(s) amostra(s) enviada(s) ao LCT; a representatividade da(s) mesma(s) é de inteira responsabilidade do cliente.

 Verifique a autenticidade deste documento em [www.lct.poli.usp.br](http://www.lct.poli.usp.br) utilizando o código **ACTQ-ITRT-XIDH-IXUB**

Relatório FRX 39-23

Página 1 de 1

## ANEXO B. FICHAS TÉCNICAS DOS COLETORES LIOFLOT® 567 E LIOFLOT® 502-A.

**LIOFLOT® 567**  
**Coletor reagente para flotação do minério apatita**

**LIOFLOT® 567** é um dos nossos coletores desenvolvidos especialmente para a flotação do minério de fosfato brasileiro. **LIOFLOT® 567** é uma composição sinérgica de ácidos graxos, ésteres e triglicerídeos de origem vegetal.

**APLICAÇÃO**

O coletor **LIOFLOT® 567** deve ser saponificado com NaOH 50%, na proporção de 200 kg por tonelada, em água aquecida a 60°C. A dosagem recomendada é de 200 a 500 g/ton de minério e deve ser otimizada através de ensaios de flotação em laboratório.

**CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS**

ANÁLISE	MÉTODO MIRACEMA	MÉTODO DE REFERÊNCIA	ESPECIFICAÇÃO	T.A.
Aspecto	M-0116	Visual	líquido marrom *	1
Índice de acidez	M-0138	AOCS Te 1a-64/89	138 - 142	1
Índice de iodo, WIJS	M-0140	AOCS Tg 1a-64/90	110 - 126	1
Índice de saponificação	M-0141	AOCS T1 1a-64/89	190 - 200	1
Umidade (Karl Fischer), %	M-0113	AOCS Ca 2e-84/89	2 máx.	1

T.A. TIPO DE ANÁLISE  
(1) Análise mandatória

\* Quando mantido sob aquecimento a 60°C. Se permanecer estocado a temperatura ambiente ocorre sedimentação de frações graxas.

**ARMAZENAMENTO**

O **LIOFLOT® 567** deve permanecer recirculando no tanque através de bomba e antes do uso deve ser aquecido a 60°C.

**EMBALAGEM**

Consulte opções de embalagens disponíveis com nosso departamento comercial.

Elaboração: A.T. / P&D      03/21 - Revisão 03      Pág. 1 de 1      Aprovação - G.T.

## ANEXO B (CONTINUAÇÃO).

INFORMATIVO TÉCNICO


**MIRACEMA-NUODEX**  
 INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA.


## LIOFLOT® 502-A

**Coletor reagente hidrogenado  
para flotação do minério apatita**

LIOFLOT® 502-A é um dos nossos coletores da série LIOFLOT® 500, desenvolvidos especialmente para a flotação do minério de fosfato brasileiro. LIOFLOT® 502-A é uma composição sinérgica de ácidos graxos parcialmente hidrogenados, ésteres e triglicerídeos de origem vegetal.

Um tipo especial de hidrogenação catalítica permite a formação controlada de trans-isômeros de ácidos graxos que têm, quando usados na dosagem apropriada, propriedades específicas e seletividade nos processos de flotação.

### CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

ANÁLISE	MÉTODO MIRACEMA	MÉTODO DE REFERÊNCIA	ESPECIFICAÇÃO	T.A.
Aspecto	M-0116	Visual	líquido marrom escuro (*)	1
Índice de acidez	M-0138	AGCS Te 1a-64/89	125 - 146	1
Índice de iodo, WIJS	M-0140	AOCS Tg 1a-64/90	110 - 130	1
Índice de saponificação	M-0141	AOCS Tl 1a-64/90	180 - 195	1
Teor de breu, %	M-0171	AOCS Ts 1a-64/90	3,0 - 5,0	1

(\*) Quando mantido sob aquecimento a 60°C. Se permanecer estocado a temperatura ambiente ocorre sedimentação de frações graxas.

T.A. TIPO DE ANÁLISE

(1) Análise mandatória

### APLICAÇÃO

O coletor LIOFLOT® 502-A deve ser saponificado com NaOH 50% em água aquecida a 60°C. A dosagem recomendada é de 200 a 500 g/ton de minério e deve ser otimizada através de ensaios de flotação em laboratório.

### ARMAZENAMENTO

O LIOFLOT® 502-A deve permanecer recirculando no tanque através de bomba e antes do uso deve ser aquecido a 60°C.

### EMBALAGEM

Consulte opções de embalagens disponíveis com nosso departamento comercial.

Elaboração: A.T. / P&D  
- G.T.

11/18 - Revisão 04

Pág. 1 de 1

Aprovação